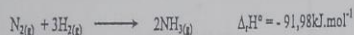


Filière SPMC - S2
Contrôle de rattrapage de Chimie Générale II
(Durée : 2 heures)

Barème : 1 : (5 points) 2 : (7 points) 3 : (3 points) 4 : (5 points)

Exercice 1

1- On considère à 298K la réaction :



- Calculer l'enthalpie standard de formation de NH_3 gazeux.
- Etablir le cycle de transformations permettant de déterminer l'enthalpie de liaison $\Delta_f H^\circ(\text{N-H})$. Calculer sa valeur.
- Ecrire la réaction de formation de l'hydrazine $\text{N}_2\text{H}_4(\text{g})$
 - Calculer l'enthalpie standard de la liaison N-N.
- Calculer l'enthalpie de dissociation de la molécule N_2 et la comparer avec l'énergie de dissociation de la liaison N-N dans l'hydrazine. Conclure.

Données : Enthalpies standard en kJ.mol^{-1} à $T = 298 \text{ K}$
 $\Delta_f H^\circ(\text{H}, \text{g}) = 217,99$; $\Delta_f H^\circ(\text{N}, \text{g}) = 472,79$; $\Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{H}_4, \text{g}) = 95,42$;

Exercice 2

1- On prépare une solution aqueuse S, en dissolvant une masse m du sel NH_4Cl dans 1L d'eau, (NH_4Cl est un sel totalement soluble dans l'eau).

- Ecrire toutes les réactions en solution.
- Ecrire les relations entre les concentrations des différentes espèces en solution.
- Déterminer la masse m de NH_4Cl si le pH de la solution S est $\text{pH} = 5,4$ (Toute approximation faite doit être justifiée).

2- Une solution S' de concentration $C_A = 0,015 \text{ mol.L}^{-1}$ en NH_4Cl est obtenue par dilution à l'eau de la solution S.

A un volume $V_A = 20 \text{ mL}$ de cette solution S', on ajoute un volume $V_B = 10 \text{ mL}$ d'une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration $C_B = 0,030 \text{ mol.L}^{-1}$.

- Ecrire les réactions qui ont lieu en solution.
- Calculer la valeur du pH de la solution obtenue.
- Déterminer les concentrations des espèces présentes en solution.

Données : A 25°C , $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,25$; $\text{p}K_e = 14$
 Masses molaires en g/mol : H : 1 N : 14 Cl : 35,5

Exercice 3

Le sulfate d'argent est un sel peu soluble dans l'eau.

1- Dans un volume de 2L d'eau, on peut dissoudre au maximum 9,86g de Ag_2SO_4 à 25°C . Calculer à cette température :

- la solubilité molaire s de ce sel dans l'eau.
- la valeur de son produit de solubilité.

2- La solubilité molaire s' du sel dans une solution S contenant un ion commun est de $4,39.10^{-3} \text{ M}$.

- Sachant que la concentration des ions Ag^+ dans cette solution est $8,78.10^{-3} \text{ M}$, calculer la concentration en ions sulfate SO_4^{2-} .
- En déduire la nature de l'ion commun (Ag^+ ou SO_4^{2-}) que la solution S contenait initialement et donner sa concentration initiale C.

Données : Masses molaires en g.mol^{-1} : Ag : 108 S : 32 O : 16

Exercice 4

1- On considère, à 25°C , une pile de f.e.m. $E = 0,59 \text{ V}$ et siège de la réaction :



- Ecrire les demi-réactions qui se passent à l'anode et à la cathode.
 - Donner les expressions des potentiels d'électrode π_c et π_a .
 - Calculer la valeur de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G^\circ$ à l'état initial et celle de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$. En déduire la valeur initiale du quotient réactionnel Q_A (avant que la pile ne débite).
 - Calculer la valeur que prendrait ce rapport lorsque la pile est épuisée. Que représente cette valeur?
- 2- Quelle condition doit vérifier Q_A pour réaliser l'oxydation de Ag et la réduction de Sn^{4+} ?

Données :

Potentiels standard d'électrode à 298 K : $\pi^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $\pi^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$;

$F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$; $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; à 298 K $\frac{RT}{F} \ln x = 0,06 \log x$;

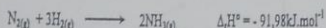
$$Q_A = \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Ag}^+]^2 [\text{Sn}^{2+}]}$$

Filière SPMC - S2
Contrôle de rattrapage de Chimie Générale II
(Durée : 2 heures)

Barème : 1 : (5 points) 2 : (7 points) 3 : (3 points) 4 : (5 points)

Exercice 1

1- On considère à 298K la réaction :



- Calculer l'enthalpie standard de formation de NH_3 gazeux.
- Etablir le cycle de transformations permettant de déterminer l'enthalpie de liaison $\Delta_f H^\circ(\text{N-H})$. Calculer sa valeur.
- a- Ecrire la réaction de formation de l'hydrazine $\text{N}_2\text{H}_4(\text{g})$
b- Calculer l'enthalpie standard de la liaison N-N.
- Calculer l'enthalpie de dissociation de la molécule N_2 et la comparer avec l'énergie de dissociation de la liaison N-N dans l'hydrazine. Conclure.

Données : Enthalpies standard en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à $T = 298 \text{ K}$
 $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{g}) = 217,99$; $\Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{g}) = 472,79$; $\Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{H}_4\text{g}) = 95,42$;

Exercice 2

1- On prépare une solution aqueuse S, en dissolvant une masse m du sel NH_4Cl dans 1L d'eau, (NH_4Cl est un sel totalement soluble dans l'eau).

- Ecrire toutes les réactions en solution.
- Ecrire les relations entre les concentrations des différentes espèces en solution.
- Déterminer la masse m de NH_4Cl si le pH de la solution S est $\text{pH} = 5,4$ (Toute approximation faite doit être justifiée).

2- Une solution S' de concentration $C_s = 0,015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en NH_4Cl est obtenue par dilution à l'eau de la solution S.

A un volume $V_A = 20 \text{ mL}$ de cette solution S', on ajoute un volume $V_B = 10 \text{ mL}$ d'une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration $C_B = 0,030 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Ecrire les réactions qui ont lieu en solution.
- Calculer la valeur du pH de la solution obtenue.
- Déterminer les concentrations des espèces présentes en solution.

Données : A 25°C , $\text{pK}_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,25$; $\text{pK}_e = 14$
Masses molaires en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: H : 1 N : 14 Cl : 35,5

Exercice 3

Le sulfate d'argent est un sel peu soluble dans l'eau.

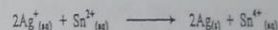
1- Dans un volume de 2L d'eau, on peut dissoudre au maximum 9,86g de Ag_2SO_4 à 25°C . Calculer à cette température :

- la solubilité molaire s de ce sel dans l'eau.
 - la valeur de son produit de solubilité.
- 2- La solubilité molaire s' du sel dans une solution S contenant un ion commun est de $4,39 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.
- Sachant que la concentration des ions Ag^+ dans cette solution est $8,78 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, calculer la concentration en ions sulfate SO_4^{2-} .
 - En déduire la nature de l'ion commun (Ag^+ ou SO_4^{2-}) que la solution S contenait initialement et donner sa concentration initiale C.

Données : Masses molaires en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: Ag : 108 S : 32 O : 16

Exercice 4

1- On considère, à 25°C , une pile de f.e.m. $E = 0,59 \text{ V}$ et siège de la réaction :



- Ecrire les demi-réactions qui se passent à l'anode et à la cathode.
 - Donner les expressions des potentiels d'électrode π_a et π_c .
 - Calculer la valeur de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ à l'état initial et celle de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$. En déduire la valeur initiale du quotient réactionnel Q_A (avant que la pile ne débite).
 - Calculer la valeur que prendrait ce rapport lorsque la pile est épuisée. Que représente cette valeur?
- 2- Quelle condition doit vérifier Q_A pour réaliser l'oxydation de Ag et la réduction de Sn^{4+} ?

Données :

Potentiels standard d'électrode à 298 K : $\pi^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $\pi^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$;

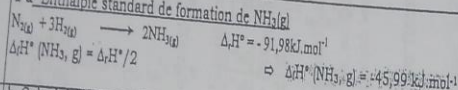
$F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$; $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; à 298 K $\frac{RT}{F} \ln x = 0,06 \log x$;

$$Q_A = \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Ag}^+]^2 [\text{Sn}^{2+}]}$$

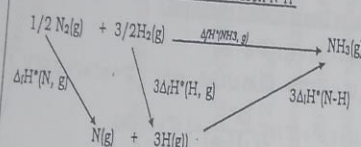
Pilière SPMC - S2 Chimie Générale II
Contrôle de rattrapage (Durée 2 heures)

Exercice 1

1- α Enthalpie standard de formation de $\text{NH}_3(\text{g})$



b- Calcul de l'enthalpie standard de liaison N-H



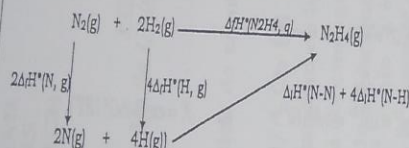
$$\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3, \text{g}) = \Delta_f H^\circ(\text{N}, \text{g}) + 3\Delta_f H^\circ(\text{H}, \text{g}) + 3\Delta_f H^\circ(\text{N-H})$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{N-H}) = 1/3 (\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{N}, \text{g}) - 3\Delta_f H^\circ(\text{H}, \text{g}))$$

$$\Rightarrow \Delta_f H^\circ(\text{N-H}) = -390,91 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2- α Réaction de formation de l'hydrazine: $\text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4(\text{g})$

b- Calcul de l'enthalpie standard de liaison N-N

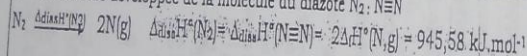


$$\Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{H}_4, \text{g}) = 2\Delta_f H^\circ(\text{N}, \text{g}) + 4\Delta_f H^\circ(\text{H}, \text{g}) + \Delta_f H^\circ(\text{N-N})$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{N-N}) = \Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{H}_4, \text{g}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{N}, \text{g}) - 4\Delta_f H^\circ(\text{H}, \text{g})$$

$$\Rightarrow \Delta_f H^\circ(\text{N-N}) = -158,48 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2- La formule développée de la molécule du diazote N_2 : $\text{N} \equiv \text{N}$



La formule développée de la molécule d'hydrazine N_2H_4 : $\text{H}-\text{N}-\text{N}-\text{H}$

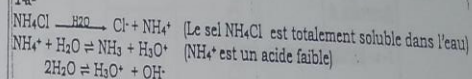


Dans N_2H_4 : $\Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{N-N}) = \Delta_f H^\circ(\text{N-N}) = -158,48 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 $\Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{N}_2) > \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{N-N})$

On a une très grande différence entre $\Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{N}_2)$ et $\Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{N-N})$: dans N_2 on a une liaison triple, et dans N_2H_4 on a une liaison simple.

Exercice 2

1- α



b-

- (1) $K_e = [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]$
- (2) $C = [\text{Cl}^-] = m/MV$
- (3) $C = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3]$
- (4) $[\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NH}_4^+]$
- (5) $K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$

c-

$$\text{pH} = 5,4 \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5,4} = 3,98 \cdot 10^{-6} \text{ M} \quad \text{et} \quad [\text{OH}^-] = 2,51 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$(5) \Rightarrow [\text{Cl}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NH}_4^+] = C$$

$$\text{et } C = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] \quad \text{donc} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NH}_3] = 3,98 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3] \ll [\text{NH}_4^+] \Rightarrow C = [\text{NH}_4^+] \Rightarrow C = 0,0282 \text{ M}$$

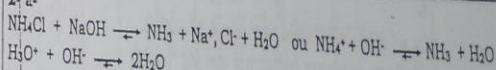
On pourra, également utiliser l'expression du pH d'une solution d'acide faible pas très diluée: $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log C) \Rightarrow C = 10^{(\text{p}K_a - 2\text{pH})} \Rightarrow C = 0,0282 \text{ M}$.

La masse m de NH_4Cl qu'il faut dissoudre dans un litre d'eau est:

$$m = C \cdot M(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot V$$

$$m = 1,5 \text{ g}$$

2- α



b-

En mélangeant les deux solutions, de volumes V_A et V_B on obtient les nouvelles concentrations $C_A' = C_A V_A / (V_A + V_B) = 10^{-2} \text{ M}$ et $C_B' = C_B V_B / (V_A + V_B) = 10^{-2} \text{ M}$

$C_A' = C_A'$, on a, donc équivalence: Le pH est celui d'une solution de base faible NH_3 de concentration $C_A V_A / (V_A + V_B) = 10^{-2} \text{ M}$.

$$K_b / C_B = 10^{-2,75} < 10^{-2} \text{ M}^{-1} \rightarrow \text{base faiblement ionisée}$$

Et si $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$, dans ce cas on a: $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_e + \text{p}K_a + \log(C_A V_A / (V_A + V_B)))$

$$\Rightarrow \text{pH} = 10,625 \quad (\text{pH} > 7,5 : \text{approximation justifiée } [\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-])$$

c.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-10,625} = 2,37 \cdot 10^{-11} \text{ M} \quad [\text{OH}^-] = 4,21 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3] = 10^{-2} \text{ M}$$

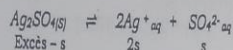
$$[\text{NH}_4^+] \approx [\text{OH}^-] = 4,21 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Na}^+] = 10^{-2} \text{ M} \quad \text{et} \quad [\text{Cl}^-] = 10^{-2} \text{ M}$$

Exercice 3

1-a- Solubilité molaire dans l'eau:

$$s = m/M \cdot V = 1,58 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

b- Produit de solubilité K_s :

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}] = 4s^3 = 1,58 \cdot 10^{-5}$$

2- a- A l'équilibre on a: $[\text{Ag}^+] = 8,78 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = K_s / [\text{Ag}^+]^2 = 0,205 \text{ mol/L}$$

b.

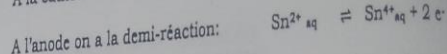
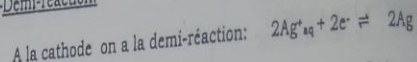
On a $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,205 \text{ M} \neq s' (s' = 4,39 \cdot 10^{-3} \text{ M})$.D'ailleurs, on pourra remarquer que $[\text{Ag}^+] = 2s'$.On peut conclure que SO_4^{2-} est l'ion commun, sa concentration initiale dans la solution S est C.

$$\text{et} \quad [\text{SO}_4^{2-}] = C + s'$$

$$\Rightarrow C = [\text{SO}_4^{2-}] - s' \quad \text{d'où:} \quad C = 0,2 \text{ mol/L}$$

Exercice 4

1-a- Demi-réaction:



b- Potentiels d'électrodes:

$$\pi_c = \pi^0_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Ag}^+] \quad \pi_c = \pi^0_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + 0,06 \log [\text{Ag}^+]$$

$$\pi_a = \pi^0_{(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \quad \pi_a = \pi^0_{(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})} + 0,03 \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

c- Enthalpie libre et quotient réactionnel:

$$\Delta_r G = -2FE = -113,87 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r G^0 = -2FE^0 = -125,45 \text{ kJ/mol} \quad \text{avec} \quad E^0 = \pi_c^0 - \pi_a^0 = 0,65 \text{ V}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Ag}^+]^2 [\text{Sn}^{2+}]}$$

avec Q : quotient réactionnel initial.

$$Q = \exp\left(\frac{\Delta_r G - \Delta_r G^0}{RT}\right) = 107,36 \quad \text{Ou bien} \quad Q = \exp\left(\frac{E^0 - E}{0,03}\right)$$

Les deux expressions doivent conduire à la même valeur numérique. L'utilisation du facteur imprécis 0,06 dans l'expression $(RT/F) \ln x = 0,06 \log x$ peut conduire à des valeurs légèrement différentes.d.: à l'équilibre $\Delta_r G = 0$, $Q = K$

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE^0$$

$$K = 10^{0,03} = 4,64 \cdot 10^{11} \quad \text{ou} \quad K = \exp(-\Delta_r G^0 / RT)$$

Les deux expressions devraient conduire à des valeurs numériques légèrement différentes.

Cette valeur est celle de la constante d'équilibre K.

2- Pour réaliser l'oxydation de l'argent et la réduction de Sn^{4+} , il faut que

$$\Delta_r G > 0 \quad \text{ou} \quad E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q < 0 \quad \text{ou} \quad \ln \frac{K}{Q} < 0$$

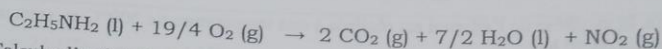
Ou tout simplement:

$$Q > K$$

Filière SPMC - S2
1^{er} Contrôle de Chimie Générale II (Durée 2 heures)

Exercice 1 : (9 points)

On considère la réaction de combustion de l'éthylamine $C_2H_5NH_2$ liquide à 298K et 1bar :



- 1- Calculer l'enthalpie standard de la réaction de combustion à 298K.
- 2- Calculer la chaleur qui accompagne la combustion de 10^{-2} mole d'éthylamine.
- 3- Dans une bombe calorimétrique, récipient indéformable et fermé en acier, porté à 298K, on brûle 10^{-2} mole d'éthylamine en présence de la quantité nécessaire d'oxygène. Quelle est la quantité de chaleur mise en jeu ?
- 4- a- A partir des enthalpies de liaison, déterminer l'enthalpie standard de formation de l'éthylamine à l'état gazeux à 298K.
b- En déduire l'enthalpie de vaporisation $\Delta_v H^\circ(C_2H_5NH_2)$ de l'éthylamine à 298K.
- 5- Calculer l'enthalpie standard de la réaction de combustion à 400K sachant qu'à cette température tous les constituants sont à l'état gazeux.

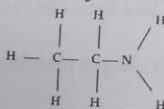
Données :

Les gaz sont supposés parfaits ; $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$

Composé	$CO_2 (g)$	$C_2H_5NH_2 (l)$	$NO_2 (g)$	$H_2O(l)$	$C (g)$
$\Delta_f H^\circ_{298K} (kJ/mol)$	-394	-74	33	-286	716

Liaison	H-H	$N \equiv N$	C-H	N-H	C-C	C-N
$\Delta_l H^\circ_{298K} (kJ/mol)$	-436	-946	-415	-390	-345	-293

- Chaleur latente de vaporisation de H_2O à 298K : $\Delta_v H^\circ(H_2O) = 44 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- Capacités calorifiques molaires à pression constante $C_p (J.K^{-1}.mol^{-1})$
 $C_p(C_2H_5NH_2, g) = 7$; $C_p(O_2, g) = 29$; $C_p(H_2O, g) = 34$; $C_p(CO_2, g) = 40$; $C_p(NO_2, g) = 37$
- Formule développée de l'éthylamine:

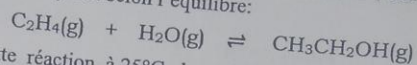


21/55

T.S.V.P.

Exercice 2 : (8 points)

L'éthanol est synthétisé, en phase gazeuse, par addition de l'eau sur l'éthène (éthylène) C_2H_4 , en présence d'un catalyseur selon l'équilibre:



- 1- Calculer, pour cette réaction, à 25°C, les valeurs des grandeurs thermodynamiques suivantes et commenter leurs signes :
 - a- L'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ_{298}$
 - b- L'entropie standard $\Delta_r S^\circ_{298}$
 - c- L'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ_{298}$
- 2- En industrie, la synthèse de l'éthanol est réalisée à une température de 300°C et sous une pression constante de 70 bar.
 - a- Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction à 300°C, en supposant que $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r H^\circ$ sont indépendantes de la température.
 - b- En déduire la valeur de la constante d'équilibre K_p à 300°C.
- 3- On introduit, initialement, 2 moles d'eau et 2 moles d'éthène à $T = 300^\circ C$ et à $P = 70$ bar.
 - a- Calculer la variance du système à l'équilibre. Conclure.
 - b- Exprimer la constante d'équilibre K_p en fonction de la pression totale et de la pression partielle de H_2O gazeux.
 - c- Calculer les pressions partielles des constituants du système à l'équilibre.
- 4- En justifiant votre réponse, précisez le sens de déplacement de l'équilibre si :
 - a- on augmente la température à P constante.
 - b- on augmente la pression totale P à T constante.
 - c- on introduit l'argon (gaz inerte) à T et V constants.

Données :

Enthalpies standard de formation à 298K (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 $\Delta_f H^\circ(CH_3CH_2OH, g) = -277,7$; $\Delta_f H^\circ(C_2H_4, g) = 52,3$; $\Delta_f H^\circ(H_2O, g) = -241,8$

Entropies molaires absolues à 298K (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
 $S^\circ(CH_3CH_2OH, g) = 282,7$; $S^\circ(H_2O, g) = 188,7$; $S^\circ(C_2H_4, g) = 219,5$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Exercice 3 : (3 points)

On considère, à 25°C, une solution aqueuse S_1 d'ions méthanoate $HCOO^-$ ($pK_{a1} = 3,75$) et une solution S_2 d'acide propanoïque CH_3CH_2COOH ($pK_{a2} = 4,87$).

- 1- a- Ecrire les équations des réactions acido-basiques ayant lieu dans chacune des deux solutions.
b- Identifier les couples acide-base qui interviennent dans chaque réaction en précisant le rôle de H_2O .
- 2- Ecrire la réaction qui a lieu lorsqu'on mélange, à concentrations égales, les deux couples acido-basiques précédents.

22/55

UNIVERSITE CADI AYYAD
FACULTE DES SCIENCES
SEMLALIA - MARRAKECH

Département de Chimie
24 Avril 2014

Filière SPMC - S2
1^{er} Contrôle de Chimie Générale II (Durée 2 heures)
Corrigé

Exercice 1 (8,5 points)

1-

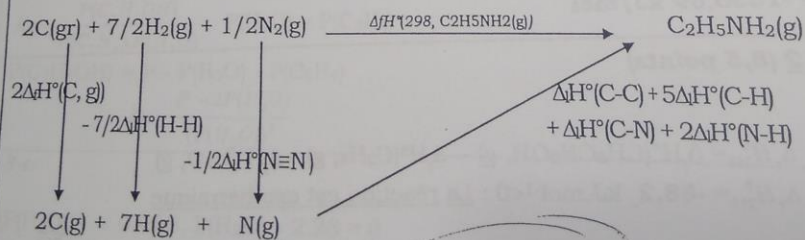
$$\Delta_r H^\circ_{298} = 2\Delta_f H^\circ_{298, CO_2(g)} + \Delta_f H^\circ_{298, NO_2(g)} + 7/2 \Delta_f H^\circ_{298, H_2O(l)} - \Delta_f H^\circ_{298, C_2H_5NH_2(l)}$$

$\Delta_r H^\circ_{298} = -1682 \text{ kJ/mol}$

2-
 $P = 1 \text{ bar}$ (pression constante)
 $Q_p = \xi \Delta_r H^\circ$ $\xi = 10^{-2} \text{ mol}$ $Q_p = -16820 \text{ J}$

3-
 $\Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ + (\Delta_r v_g)RT$ avec $\Delta_r v_g = -7/4$ et $Q_v = \xi \Delta_r U^\circ$
(ou bien : $Q_p = Q_v + (\Delta n_g)RT$; $Q_v = Q_p - \xi(\Delta_r v_g)RT$; $\Delta n_g = \xi(\Delta_r v_g)$)
 $Q_v = -16776 \text{ J}$

4-a



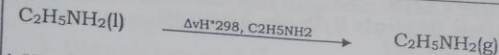
23/55

et P = 1 bar

$$\Delta_f H^\circ_{298, C_2H_5NH_2(g)} = 2\Delta_{sub} H^\circ(C(gr)) - 7/2\Delta_f H^\circ(H-H) - 1/2\Delta_f H^\circ(N\equiv N) + \Delta_f H^\circ(C-C) + 5\Delta_f H^\circ(C-H) + \Delta_f H^\circ(C-N) + 2\Delta_f H^\circ(N-H)$$

$$\Delta_f H^\circ_{298, C_2H_5NH_2(g)} = -62 \text{ kJ/mol}$$

4-b-



$$\Delta_v H^\circ_{298, C_2H_5NH_2} = \Delta_f H^\circ_{298, C_2H_5NH_2(g)} - \Delta_f H^\circ_{298, C_2H_5NH_2(l)}$$

$$\Delta_v H^\circ_{298, C_2H_5NH_2} = 12 \text{ kJ/mol}$$

5-

$$C_2H_5NH_2(l) + 19/4 O_2(g) \xrightarrow{\Delta_r H^\circ_{298}} 2CO_2(g) + NO_2(g) + 7/2 H_2O(l)$$

$$\Delta_v H^\circ_{298K, C_2H_5NH_2} \downarrow \quad 0,25pt/transformation \quad \int_{298}^{400} 2Cp_{(CO_2(g))} dT \quad \downarrow \quad 7/2 \Delta_v H^\circ_{298K, H_2O} \downarrow$$

$$C_2H_5NH_2(g) \xrightarrow{\int_{298}^{400} 19/4 Cp_{(O_2(g))} dT} \quad \int_{298}^{400} Cp_{(NO_2(g))} dT \quad \downarrow \quad 7/2 H_2O(g)$$

$$\int_{298}^{400} Cp_{(C_2H_5NH_2(g))} dT \quad \int_{298}^{400} 7/2 Cp_{(H_2O(g))} dT$$

$$C_2H_5NH_2(g) + 19/4 O_2(g) \xrightarrow{\Delta_r H^\circ_{400}} 2CO_2(g) + NO_2(g) + 7/2 H_2O(g)$$

$$\Delta_r H^\circ_{400} = \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298}^{400} [2Cp_{(CO_2(g))} + Cp_{(NO_2(g))} + 7/2 Cp_{(H_2O(g))} - 19/4 Cp_{(O_2(g))} - Cp_{(C_2H_5NH_2(g))}] dT$$

$$- \Delta_v H^\circ_{298K, C_2H_5NH_2} + 7/2 \Delta_v H^\circ_{298K, H_2O}$$

$$\Delta_r H^\circ_{400} = -1530,69 \text{ kJ/mol}$$

Exercice 2 (8,5 points)

1- a-

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \Delta_f H^\circ(CH_3CH_2OH, g) - \Delta_f H^\circ(C_2H_4, g) - \Delta_f H^\circ(H_2O, g)$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -88,2 \text{ kJ.mol}^{-1} < 0 : \text{La réaction est exothermique}$$

1-b-

$$\Delta_r S^\circ_{298} = S^\circ(CH_3CH_2OH, g) - S^\circ(C_2H_4, g) - S^\circ(H_2O, g)$$

$$\Delta_r S^\circ_{298} = -125,5 \text{ J.mol}^{-1}K^{-1} < 0$$

le désordre diminue car le nombre de moles de gaz diminue dans le sens direct.

24/55

1-c-

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \cdot \Delta_r S_{298}^0$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = -50,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$\Delta_r G_{298}^0 < 0$: Réaction spontanée à $T = 298\text{K}$ et $P = 1\text{bar}$

2-a-

$$\Delta_r G_{573}^0 = \Delta_r H_{573}^0 - 573 \cdot \Delta_r S_{573}^0$$

$$\Delta_r H_{573}^0 \approx \Delta_r H_{298}^0 \text{ et } \Delta_r S_{573}^0 \approx \Delta_r S_{298}^0$$

$$\Delta_r G_{573}^0 = -16,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2-b-

$$K_{PT} = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_T^0}{RT}\right)$$

$$K_{PT} = \exp\left(\frac{16,3}{8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 573}\right) \approx 30,7$$

3-a-

$$\text{Variance : } V = N - r - m + p - \varphi$$

$$V = 3 - 1 - 1 + 0 - 1$$

$$m = 1 \text{ (} P(\text{H}_2\text{O}) = P(\text{C}_2\text{H}_4)\text{)}$$

$$p = 0 \text{ (} P \text{ et } T \text{ sont déjà fixées)}$$

$$V = F - R$$

$$R = 3 : K_P = f(I), P = \sum P_i \text{ et } P(\text{H}_2\text{O}) = P(\text{C}_2\text{H}_4)$$

$$F = 3 : P(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}), P(\text{H}_2\text{O}) \text{ et } P(\text{C}_2\text{H}_4)$$

$$V = 0$$

Conclusion : on ne peut choisir arbitrairement aucun autre facteur d'équilibre.

Ou bien : l'état du système à l'équilibre est complètement défini.

3-b-

$$K_P = \frac{P(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{P(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot P(\text{H}_2\text{O})} \quad P(\text{H}_2\text{O}) = P(\text{C}_2\text{H}_4)$$

$$P(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = P - P(\text{H}_2\text{O}) - P(\text{C}_2\text{H}_4)$$

$$K_P = \frac{P - 2P(\text{H}_2\text{O})}{(P(\text{H}_2\text{O}))^2}$$

3-c-

$$(P(\text{H}_2\text{O}))^2 + 0,065 \cdot P(\text{H}_2\text{O}) - 2,28 = 0$$

$$P(\text{H}_2\text{O}) = 1,48 \text{ bar}$$

$$P(\text{C}_2\text{H}_4) = 1,48 \text{ bar}$$

$$P(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 67,04 \text{ bar}$$

25/55

4-a

à P constante, si T augmente l'équilibre se déplace dans le sens endothermique, c'est le sens (2).

Justification: $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$ (puisque $\Delta_r H^\circ < 0 \Rightarrow K_p$ décroît avec T)

4-b-

à T constante, si la pression totale augmente l'équilibre se déplace dans le sens de diminution du nombre de moles gazeuses. C'est le sens (1)

Justification: $\Delta_r V_g = -1$, $K_p = K_x P^{\Delta_r V_g} \Rightarrow$ Si P augmente K_x doit augmenter.

4-c-

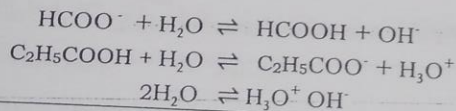
L'introduction d'un gaz inerte à T et V constants n'a pas d'effet sur l'équilibre.

Justification: $K_p = K_n \left(\frac{RT}{V} \right)^{\Delta_r V(g)}$ $\frac{RT}{V}$ est constant, donc K_n reste constant.

(Ou bien: $V = \text{cte} \Rightarrow$ les pressions partielles restent constantes.)

Exercice 3 (3 points)

1-a



1-b-

Couples acide-base:

Solution S_1 : $\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-$	et	$\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$	Rôle de H_2O : H_2O : acide H_2O : base
Solution S_2 : $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	et	$\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$	

2-

$pK_{a1} < pK_{a2} \Rightarrow K_{a1} > K_{a2}$ (Ou bien $K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{1,12} = 13,18 > 1$)

\Rightarrow l'acide HCOOH est plus fort que l'acide $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$

On a, donc, la réaction:



26/55

Département de Chimie
03 Juillet 2014

UNIVERSITE CADI AYYAD
FACULTE DES SCIENCES
SEMLALIA - MARRAKECH

FILIERES SMC/SMP
Module de Chimie Générale II (S2)
Extrait du Contrôle de rattrapage

Les exercices I, II et III sont indépendants

Barème : I (6,5 points) ; II (8,5 points) ; III (5 points)

Exercice I

1- Soit, à 298K, la réaction de chloration du méthane suivante :
$$\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CCl}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \quad (1)$$

- a- Calculer l'enthalpie standard de cette réaction $\Delta_r H_{298}^\circ$.
 - b- Calculer l'énergie de la liaison C-Cl à 298 K.
 - c- Ecrire la réaction de formation du tétrachlorure de carbone CCl_4 gazeux
 - d- Calculer l'enthalpie standard de sublimation du carbone à 298K.
- 2- Calculer l'enthalpie standard de la réaction (1) à 130°C.

Données : à 298K

$\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = -74,9 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $\Delta_f H^\circ(\text{Cl-Cl}) = -242,7 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $\Delta_f H^\circ(\text{H-H}) = -436 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $\text{Cp}(\text{CCl}_4, \text{g}) = 83,5 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
 $\text{Cp}(\text{CH}_4, \text{g}) = 35,7 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

$\Delta_f H^\circ(\text{CCl}_4, \text{g}) = -106,7 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $\Delta_f H^\circ(\text{C-H}) = -414 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\text{Cp}(\text{H}_2, \text{g}) = 28,8 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
 $\text{Cp}(\text{Cl}_2, \text{g}) = 33,9 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

27/55

Extrait du corrigé du Contrôle de rattrapage
Chimie Générale II (S2) SMC/SMP

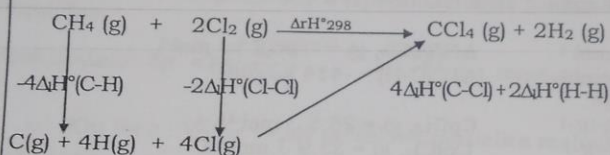
Exercice I (6,5 points)

1-a- $\Delta_r H^\circ_{298} = \sum \nu_i \Delta_f H^\circ(\text{produit } i) - \sum \nu_j \Delta_f H^\circ(\text{réactif } j)$
 $\Delta_r H^\circ_{298} = \Delta_f H^\circ(\text{CCl}_4, g) + 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2, g) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4, g) - 2\Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2, g)$
 $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2, g) = \Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2, g) = 0$
 $\Delta_r H^\circ_{298} = -31,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$

b- Puisque tous les constituants du système se trouvent à l'état gazeux, on pourra appliquer la formule:

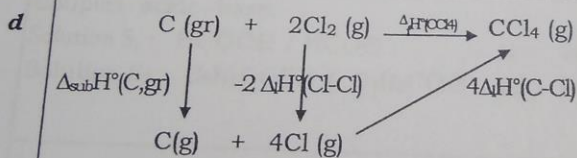
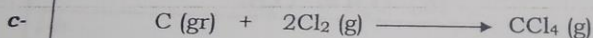
$$\Delta_r H^\circ_{298} = \sum \Delta_f H^\circ(\text{liaisons formées}) - \sum \Delta_f H^\circ(\text{liaisons rompues})$$

Ou, on établit le cycle:



$$\Delta_f H^\circ(\text{C-Cl}) = \frac{1}{4} \cdot (\Delta_r H^\circ_{298} - 2\Delta_f H^\circ(\text{H-H}) + 4\Delta_f H^\circ(\text{C-H}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{Cl-Cl}))$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{C-Cl}) = -325,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$\Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{C}, gr) = \Delta_f H^\circ(\text{CCl}_4, g) - 4\Delta_f H^\circ(\text{C-Cl}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{Cl-Cl})$$

$$\Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{C}, gr) = 709,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Rq: La valeur ainsi calculée est légèrement différente de celle que l'on trouve dans les tables thermodynamiques : $\Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{C}, gr) = 715 \text{ kJ/mol}$.

La différence entre les deux valeurs s'explique par le fait que les énergies de liaison utilisées dans les calculs sont des valeurs moyennes, et donc, ne sont pas précises.

28/55

2-

Tous les constituants du système se trouvent à l'état gazeux, on appliquera la loi de Kirchhoff sans changement d'état:

$$\Delta_r H_{T_2}^0 = \Delta_r H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT$$

$$\Delta_r H_{403}^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^{403} [2C_p(H_2, g) + C_p(CCl_4, g) - 2C_p(Cl_2, g) - C_p(CH_4, g)] dT$$

$$\Delta_r H_{403}^0 = -31,8 + (2 \cdot 28,8 + 83,5 - 2 \cdot 33,9 - 35,7) \cdot 10^{-3} (403 - 298)$$

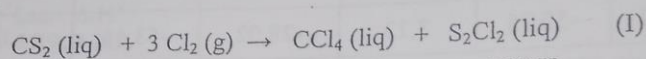
$$\Delta_r H_{403}^0 = -27,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\Delta_r C_p = 37,6 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

25 / 55

Contrôle de Thermochimie
Filière SMPC S1
(Durée 2 heures)

Exercice 1 (7 pts)

Une des étapes de la préparation du tétrachlorure de carbone CCl_4 liquide est la réaction:



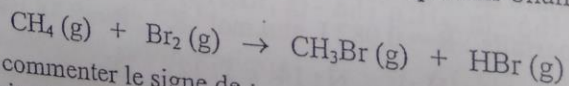
- 1- Calculer l'enthalpie standard de la réaction (I) à $T_1 = 298 \text{ K}$.
- 2- Calculer la quantité de chaleur qui accompagne la réaction de 100 g de dichlore gazeux à pression constante.
- 3- Pour maintenir la température du réacteur, dans lequel s'effectue la réaction (I), constante et égale à 25°C ; on le refroidit de l'extérieur à l'aide d'une quantité d'eau initialement à 10°C . Calculer la masse d'eau nécessaire pour chaque 100 g de Cl_2 gazeux consommé.
- 4- Calculer :
 - a- l'enthalpie standard de formation de S_2Cl_2 gazeux,
 - b- l'enthalpie standard de la liaison S-S dans S_2Cl_2 gazeux de formule développée Cl-S-S-Cl.

Données:

- Enthalpies standard de formation à 298 K ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) :
 $\Delta_f H^\circ(\text{CS}_2, \text{liq}) = 89,4$; $\Delta_f H^\circ(\text{CCl}_4, \text{liq}) = -127,8$; $\Delta_f H^\circ(\text{S}_2\text{Cl}_2, \text{liq}) = -59,4$;
 $\Delta_f H^\circ(\text{S}, \text{g}) = 280,3$; $\Delta_f H^\circ(\text{S}, \text{s}) = 0$
- Enthalpies standard de liaison à 298 K ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
 $\Delta_l H^\circ(\text{S-Cl}) = -276,2$; $\Delta_l H^\circ(\text{Cl-Cl}) = -242,7$
- Enthalpies standard de vaporisation à 298 K ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) :
 $-\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{S}_2\text{Cl}_2) = 41,4$
- Capacité calorifique à 298 K ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) : $\text{H}_2\text{O} (\text{liq}) : 4,18$
- Masses molaires ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : $\text{Cl} : 35,5$

Exercice 2 (6 pts)

Le bromométhane est utilisé comme pesticide. L'équation-bilan de sa réaction de synthèse est :



- 1- Calculer et commenter le signe de :
 - a- l'enthalpie standard de réaction à 298K,

- b- l'enthalpie libre standard de réaction à 298 K.
2- Déduire :
a- l'entropie standard absolue du dibrome à l'état gazeux à 298 K,
b- les entropies standard absolues du dibrome à l'état liquide à 298 K et à 273 K.

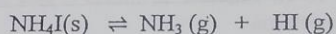
Données : à 298 K

	CH ₄ (g)	Br ₂ (g)	CH ₃ Br (g)	HBr (g)	Br ₂ (liq)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-74,8	30,9	-37,5	-36,4	0
S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	186,2	-	245,9	198,6	-
$\Delta_f G^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-50,75	3,13	-28,02	-53,44	0

- Capacité calorifique (J.K⁻¹.mol⁻¹) : Br₂ (liq) : 75,7

Exercice 3 (7 pts)

Dans un réacteur de 2 litres, préalablement vide, on introduit une quantité d'iodure d'ammonium NH₄I solide. Il s'établit l'équilibre suivant :



- Calculer et commenter la valeur de la variance du système à l'équilibre.
- Exprimer K_p en fonction de la pression totale P_T à l'équilibre.
- Calculer à la température T₁ = 603 K :
 - la valeur de la constante d'équilibre K_{p1},
 - la valeur de P_T,
 - l'avancement de la réaction à l'équilibre,
 - la densité du mélange gazeux à l'équilibre.
- A la température T₂ = 800 K, la pression totale à l'équilibre est de 3,12 bar,
 - calculer la valeur de la constante d'équilibre K_{p2},
 - en déduire la valeur de l'enthalpie standard de la réaction $\Delta_r H^\circ$ supposée constante dans l'intervalle de température considéré,
 - Que se passerait-il si l'on impose au système une pression totale supérieure à 3,12 bar ?
- Dans le cas où on introduit dans le réacteur initialement vide, 10⁻² mol de HI gaz et 10⁻² mol de NH₃ gaz, aura-t-on formation de NH₄I solide à 800 K ?

Données :

- Enthalpie libre standard de la réaction à 603 K : $\Delta_r G_{603}^\circ = -2,67 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- Constante des gaz parfaits : R = 0,082 L.atm.mol⁻¹.K⁻¹ ; R = 8,31 J.mol⁻¹.K⁻¹
- Masses molaires (g.mol⁻¹) : H : 1 ; N : 14 ; I : 127 ; air : 29

34/55

Contrôle de Thermochimie
Filière SMPC S1

Exercice 1

$$1- \Delta_r H^\circ_{298} = \Delta_f H^\circ(\text{CCl}_4, \text{liq}) + \Delta_f H^\circ(\text{S}_2\text{Cl}_2, \text{liq}) - \Delta_f H^\circ(\text{CS}_2, \text{liq}) - 3\Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2, \text{g})$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -276,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$2- \text{D'après la réaction : } n_{(\text{Cl}_2)} - 3\xi_{\text{max}} = 0 \rightarrow \xi_{\text{max}} = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{3} = \frac{m_{\text{Cl}_2}}{3M_{\text{Cl}_2}}$$

$$\text{Soit } \xi_{\text{max}} = 0,469 \text{ mol}$$

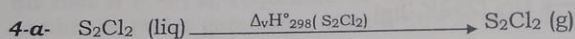
$$Q_p = \Delta H = \xi_{\text{max}} \cdot \Delta_r H^\circ$$

$$\text{Soit } Q_p = -129,9 \text{ kJ}$$

3- La quantité de chaleur libérée par 100g de Cl_2 consommée sera absorbée par une masse d'eau m dont la température passe de 10°C à 25°C

Ainsi on peut écrire :

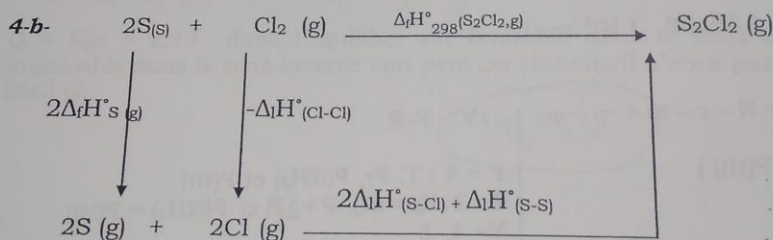
$$Q_p + mC_{p,\text{eau}}(T_f - T_i) = 0 \quad m = -\frac{Q_p}{C_{p,\text{eau}}(T_f - T_i)} \quad \rightarrow m = 2071,8 \text{ g}$$



$$\Delta_v H^\circ(\text{S}_2\text{Cl}_2) = \Delta_f H^\circ(\text{S}_2\text{Cl}_2, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{S}_2\text{Cl}_2, \text{liq})$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{S}_2\text{Cl}_2, \text{g}) = \Delta_v H^\circ(\text{S}_2\text{Cl}_2) + \Delta_f H^\circ(\text{S}_2\text{Cl}_2, \text{liq})$$

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{S}_2\text{Cl}_2, \text{g}) = -18 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$2\Delta_f H^\circ(\text{S-Cl}) + \Delta_f H^\circ(\text{S-S}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{S}, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{Cl-Cl}) - \Delta_f H^\circ(\text{S}_2\text{Cl}_2, \text{g}) = 0$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{S-S}) = \Delta_f H^\circ(\text{Cl-Cl}) + \Delta_f H^\circ(\text{S}_2\text{Cl}_2, \text{g}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{S-Cl}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{S}, \text{g})$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{S-S}) = -268,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Exercice 2

$$1-a- \Delta_r H^\circ_{298} = \Delta_f H^\circ(\text{HBr}, \text{g}) + \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{Br}, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{Br}_2, \text{g})$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -30 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$\Delta_r H^\circ_{298} < 0$: la réaction est exothermique

32/55

$$1-b. \Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_r G^\circ(\text{HBr}, g) + \Delta_r G^\circ(\text{CH}_3\text{Br}, g) - \Delta_r G^\circ(\text{CH}_4, g) - \Delta_r G^\circ(\text{Br}_2, g)$$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = -33,84 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$\Delta_r G^\circ_{298} < 0$: la réaction est spontanée dans les conditions standard à $T=298\text{K}$

$$2-a. \Delta_r G^\circ_T = \Delta_r H^\circ_T - T\Delta_r S^\circ_T \rightarrow \Delta_r S^\circ_T = \frac{\Delta_r H^\circ_T - \Delta_r G^\circ_T}{T}$$

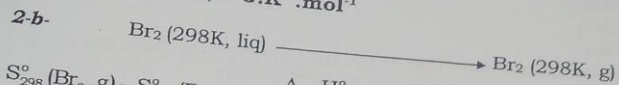
$$\Delta_r S^\circ_{298} = \frac{\Delta_r H^\circ_{298} - \Delta_r G^\circ_{298}}{298} = 0,01288 \text{ kJ/K.mol}$$

$$\Delta_r S^\circ_{298} = 12,9 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ_{298} = S^\circ_{298}(\text{HBr}, g) + S^\circ_{298}(\text{CH}_3\text{Br}, g) - S^\circ_{298}(\text{CH}_4, g) - S^\circ_{298}(\text{Br}_2, g)$$

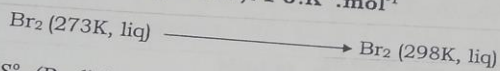
$$S^\circ_{298}(\text{Br}_2, g) = S^\circ_{298}(\text{HBr}, g) + S^\circ_{298}(\text{CH}_3\text{Br}, g) - S^\circ_{298}(\text{CH}_4, g) - \Delta_r S^\circ_{298}$$

$$S^\circ_{298}(\text{Br}_2, g) = 245,4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$



$$S^\circ_{298}(\text{Br}_2, g) - S^\circ_{298}(\text{Br}_2, \text{liq}) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ_{298}}{298} \rightarrow S^\circ_{298}(\text{Br}_2, \text{liq}) = S^\circ_{298}(\text{Br}_2, g) - \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ_{298}}{298}$$

$$S^\circ_{298}(\text{Br}_2, \text{liq}) = 141,71 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$



$$S^\circ_{298}(\text{Br}_2, \text{liq}) - S^\circ_{273}(\text{Br}_2, \text{liq}) = \int_{273}^{298} C_p(\text{Br}_2, \text{liq}) \frac{dT}{T}$$

$$\rightarrow S^\circ_{273}(\text{Br}_2, \text{liq}) = S^\circ_{298}(\text{Br}_2, \text{liq}) - C_p(\text{Br}_2, \text{liq}) \ln \frac{298}{273}$$

$$S^\circ_{273}(\text{Br}_2, \text{liq}) = 135,08 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Exercice 3

I- Variance : $V = N - r - m + p - \varphi$

$$N = 3 ; r = 1$$

$$m = 1 \quad (P(\text{NH}_3) = P(\text{HI}))$$

$$p = 2 \quad (P \text{ et } T)$$

$$\varphi = 2$$

$$V = 3 - 1 - 1 + 2 - 2$$

$$V = F - R$$

$$F = 4 : T, P_T, P(\text{NH}_3) \text{ et } P(\text{HI})$$

$$R = 3 : K_p = f(T), P = \sum P_i \text{ et } P(\text{NH}_3) = P(\text{HI})$$

$$V = 4 - 3$$

$$V = 1$$

Le système est monovariant

Un seul facteur d'équilibre peut être fixé arbitrairement sans que l'équilibre ne soit détruit (ou la connaissance d'un seul facteur suffit pour déterminer l'état d'équilibre)

2- $K_p = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{HI}} ; P_T = P_{\text{NH}_3} + P_{\text{HI}} \text{ et } P_{\text{NH}_3} = P_{\text{HI}} \text{ donc } P_{\text{NH}_3} = P_{\text{HI}} = \frac{P_T}{2} \text{ et } K_p = \frac{P_T^2}{4}$

3- a- A l'équilibre $K_p = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ_T}{RT}\right)$

$$K_p = \exp\left(\frac{2,67}{8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 603}\right) = 1,7$$

33/55

$$3-b- K_{p1} = \frac{P_T^2}{4} \quad \text{donc } P_T = 2\sqrt{K_{p1}} \quad \text{à } T = 603K \rightarrow P_T = 2,61 \text{ bar}$$

$$3-c- \xi = n_{(NH_3)} = n_{(HI)} \quad K_{p1} = n_{NH_3} \cdot n_{HI} \left(\frac{RT}{V} \right)^2 = \left(\xi \frac{RT}{V} \right)^2 \rightarrow \xi = \frac{V}{RT} \sqrt{K_{p1}}$$

$$\xi = 0,053 \text{ mol} \quad \text{ou bien : } n_T = 2\xi = \frac{P_T V}{RT} \rightarrow \xi = \frac{P_T V}{2RT}$$

$$3-d- \text{ la densité du gaz : } d_{\text{gaz}} = \frac{M_{\text{gaz}}}{M_{\text{air}}} = \frac{x_{NH_3} \cdot M_{NH_3} + x_{HI} \cdot M_{HI}}{29} = \frac{M_{NH_3} + M_{HI}}{58}$$

$$\text{avec } x_{NH_3} = x_{HI} = 1/2 \quad \text{donc } d_{\text{gaz}} = 2,5$$

$$4-a- \quad \text{à } T = 800 K \quad P_T = 3,12 \text{ bar} \quad \text{donc} \quad K_{p2} = \left(\frac{P_T}{2} \right)^2 = 2,43$$

$$4-b- \text{ D'après la relation de Van't Hoff : } \frac{d \ln K_{pT}}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

$$\Delta_r H^0 = \frac{T_2 \cdot T_1}{T_1 - T_2} \cdot R \cdot \ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}} \rightarrow \Delta_r H^0 = 7,27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4-c- Comme T est fixée, si on impose une pression supérieure à la pression d'équilibre ($P = 3,12 \text{ bar}$), ce dernier sera détruit puisque le système est monovariant.

En effet si $P > P_{T \text{ eq}}$, l'équilibre se déplace dans le sens où il y a diminution du nombre de moles gazeuses c'est-à-dire le sens de formation de $NH_4I (s)$ jusqu'à disparition de NH_3 et de HI .

5- Calcul du quotient réactionnel à $T = 800 K$

$$Q = n_{NH_3} \cdot n_{HI} \left(\frac{RT}{V} \right)^2 = 10^{-2} \cdot 10^{-2} \cdot \left(\frac{0,082 \cdot 800}{2} \right)^2 \rightarrow Q = 0,11$$

$Q < K_{p2} = 2,43$ donc l'équilibre est favorable dans le sens direct et donc impossible dans le sens inverse : on peut conclure qu'il n'aura pas formation de $NH_4I (s)$.

34/55

*Les exercices I et II sont indépendants

*Barème : I (13 points) et II (7 points)

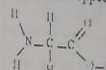
Exercice I

- Dans un calorimètre adiabatique contenant une masse d'eau $m_1 = 600$ g à 25°C , on introduit une masse d'eau $m_2 = 800$ g à la température de 90°C . A l'équilibre thermique, la température du système (eau + calorimètre) est de 58°C . Quelle est la capacité calorifique C du calorimètre ?
- On réalise, dans ce calorimètre, initialement vide, à 25°C et $P = 1$ bar, la combustion de 330 mg de glycine solide, de formule $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$, dans 2.10^{-2} mol de dioxygène. La variation de température relevée est de $5,84^\circ\text{C}$. En négligeant la quantité de chaleur absorbée par les produits de la réaction, déterminer la chaleur de combustion produite par le système.
- Ecrire la réaction de combustion de la glycine solide sachant qu'elle produit du diazote N_2 (g), du dioxyde de carbone CO_2 (g) et de l'eau H_2O (liq).
- Dresser le tableau d'avancement et calculer la valeur de l'avancement maximal ξ_{max} .
- En déduire l'enthalpie standard de combustion de la glycine solide à 298 K.
- Déterminer l'enthalpie standard de formation de la glycine solide à 298 K.
- Etablir un cycle de Hess permettant de déterminer l'enthalpie standard de formation de la glycine solide à partir des enthalpies de liaison. Calculer sa valeur.
- a- Déterminer l'entropie standard de formation de la glycine solide à 298 K.
b- La formation de la glycine solide est-elle spontanée à $T = 298$ K et $P = 1$ bar ?

Données :

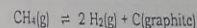
- Masses molaires (en g.mol^{-1}) : C : 12 H : 1 O : 16 N : 14
- Capacité calorifique massique de l'eau : $4,18 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- Enthalpies standard de formation à 298 K (en kJ.mol^{-1}) :
 $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5$ $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{liq}) = -285,8$
- Entropies standard absolues à 298 K (en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) :
 $S^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 205$ $S^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = 130,3$ $S^\circ(\text{N}_2, \text{g}) = 191,5$
 $S^\circ(\text{C}, \text{gr}) = 5,7$ $S^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}, \text{s}) = 109,2$
- Enthalpies standard de liaison à 298 K (en kJ.mol^{-1}) :
 $\Delta_f H^\circ(\text{C-H}) = -415$ $\Delta_f H^\circ(\text{C-C}) = -345$ $\Delta_f H^\circ(\text{O-H}) = -463$
 $\Delta_f H^\circ(\text{C=O}) = -730$ $\Delta_f H^\circ(\text{N-H}) = -390$ $\Delta_f H^\circ(\text{C-N}) = -293$
 $\Delta_f H^\circ(\text{H-H}) = -436$ $\Delta_f H^\circ(\text{C-O}) = -356$ $\Delta_f H^\circ(\text{O=O}) = -498$
 $\Delta_f H^\circ(\text{N=N}) = -945$

- Enthalpies standard de sublimation à 298 K (en kJ.mol^{-1}) :
 $\Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}, \text{s}) = 176$; $\Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{C}, \text{gr}) = 717$
- Formule développée de la glycine :



Exercice II

Le méthane CH_4 se dissocie selon l'équilibre chimique suivant :



- a- Calculer pour cette réaction les valeurs de $\Delta_f H^\circ_{298}$ et $\Delta_f G^\circ_{298}$.
b- Quelles significations peut-on donner aux signes de ces deux grandeurs ?
- Calculer à $T_1 = 298$ K la valeur de la constante d'équilibre K_{p1} . Conclure.
- Déterminer la température T_2 pour laquelle $K_{p2} = 10$. On admet que l'enthalpie standard de la réaction est constante dans le domaine de température considéré.
- On porte 10^{-2} mol de méthane à la température T_2 . L'équilibre s'établit sous une pression de 1 bar. Calculer :
a- la valeur du taux de dissociation du méthane à l'équilibre.
b- les quantités de matière en nombre de moles des constituants gazeux.
- On part initialement d'un mélange d'une mole de $\text{CH}_4(\text{g})$, une mole de $\text{H}_2(\text{g})$ et $2,4$ g de $\text{C}(\text{gr})$ à T_2 et $P = 1$ bar. Dans quel sens la réaction a-t-elle lieu ?
- Pour augmenter la production de $\text{H}_2(\text{g})$, a-t-on intérêt à diminuer :
a- la température à pression constante ? Justifier.
b- la pression à température constante ? Justifier.
c- La quantité de carbone graphite ? Justifier.

Données

- Les gaz sont supposés parfaits
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- Enthalpies standard de formation à 298 K (en kJ.mol^{-1}) :
 $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = -74,8$
- Entropies standard absolues à 298 K (en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) :
 $S^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = 186,2$; $S^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = 130,3$; $S^\circ(\text{C}, \text{gr}) = 5,7$

$\Delta_r G^\circ(298, C_2H_5O_2N(s)) < 0$: la réaction de formation de $C_2H_5O_2N$ solide est spontanée à $P = 1 \text{ bar}$ et $T = 298 \text{ K}$

Exercice II

1-a- $\Delta_f H^\circ_{298} = -\Delta_f H^\circ_{298, CH_4(g)} = 74,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta_r S^\circ_{298} = 2S^\circ(H_2, g) + S^\circ(C, gr) - S^\circ(CH_4, g)$

$\Delta_r S^\circ_{298} = 80,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G^\circ = \Delta_f H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$

$\Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_f H^\circ_{298} - 298 \cdot \Delta_r S^\circ_{298}$

$\Delta_r G^\circ_{298} = 50,93 \text{ kJ.mol}^{-1}$

1-b-

$\Delta_r H^\circ_{298} > 0$: la réaction est endothermique

$\Delta_r G^\circ > 0$: la réaction est non spontanée à $T = 298 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ bar}$

2-

A l'équilibre $K_p = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$ $K_p = \exp\left(\frac{-50,93}{8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298}\right) \rightarrow K_p = 1,18 \cdot 10^{-9}$

K_p est très faible : la réaction est quasi-totale dans le sens inverse.

3 - D'après la relation de Van't Hoff : $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$ et $\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} + \frac{R}{\Delta_r H^\circ} \ln \frac{K_{p_1}}{K_{p_2}} \rightarrow T_2 = 1239 \text{ K}$

ou bien : en utilisant : $\Delta_r G^\circ_{T_2} = \Delta_r H^\circ_{298} - T_2 \cdot \Delta_r S^\circ_{298} = -RT_2 \ln K_{p_2} \rightarrow T_2 = 1222 \text{ K}$

4-a- $CH_4(g) \rightleftharpoons 2 H_2(g) + C(\text{graphite})$ n_T

$t = 0$	10^{-2}	0	0	10^{-2}
$n_i \text{ à } t_{eq}$	$10^{-2}(1-\alpha)$	$2 \cdot 10^{-2}\alpha$	$10^{-2}\alpha$	$10^{-2}(1+\alpha)$
$P_i \text{ à } t_{eq}$	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha} P_T$	$\frac{2\alpha}{1+\alpha} P_T$	$\frac{\alpha}{1+\alpha} P_T$	\sim

$K_p = \frac{P_{H_2}^2}{P_{CH_4}} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} P_T$ et $\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{4P_T + K_p}}$ $\alpha = 0,84$

4-b- $n(CH_4(g)) = 10^{-2}(1-\alpha) = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$n(H_2(g)) = 2 \cdot 10^{-2}\alpha = 1,68 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

$n(C(gr)) = 10^{-2}\alpha = 8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

5-	$CH_4(g)$	\rightleftharpoons	$2 H_2(g)$	$+$	$C(\text{graphite})$	total
$n_i \text{ à } t = 0$	1		1		0,2	2
$x_i \text{ à } t = 0$	1/2		1/2		-	1
$P_i \text{ à } t = 0$	$P_T/2$		$P_T/2$		-	P_T

$K_p = 10$ et $P_T = 1 \text{ bar}$ $Q_r = \frac{P_{H_2}^2}{P_{CH_4}} = \frac{P_T}{2} = 0,5$ $Q_r < K_p$

La réaction a lieu dans le sens direct (sens 1)

6-a- $\Delta_r H^\circ_{298} > 0$ $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} > 0 \Rightarrow$ si $T \searrow$ (à $P = Cte$) $K_p \searrow$

L'équilibre se déplace dans le sens (2) \Rightarrow la diminution de T à pression constante ne favorise pas la production du dihydrogène

Ou bien :

la réaction est endothermique donc, d'après le principe de Le Chatelier, le sens (1) est favorisé par une augmentation de la température \Rightarrow une diminution de T favorise le sens (2) \Rightarrow diminution de la production de H_2 .

6-b-

$K_p = K_x (P_T)^{\Delta_r \nu_g}$ $\Delta_r \nu_g > 0$ si $P_T \searrow$, $(P_T)^{\Delta_r \nu_g} \searrow$

et comme K_p est constante K_x doit augmenter \Rightarrow l'équilibre se déplace dans le sens (1) \Rightarrow augmentation de la production de H_2 .

Ou bien :

D'après le principe de Le Chatelier, si P diminue à T constant, l'équilibre se déplace dans le sens de l'augmentation du nombre de moles gazeuses \Rightarrow c'est le sens (1) car $\Delta_r \nu_g = 1 > 0 \Rightarrow$ la formation de l'hydrogène sera favorisée.

6-c- A T et P constantes ou à T et V constants, la diminution de la quantité du carbone graphite n'a pas d'effet sur l'équilibre car il intervient dans l'expression de la constante d'équilibre par son activité qui est égale à 1.

$\Delta_r G^\circ(298, \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N(s)}) < 0$: la réaction de formation de $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ solide est spontanée à $P = 1\text{ bar}$ et $T = 298\text{ K}$

Exercice II

1-a- $\Delta_r H^\circ_{298} = -\Delta_r H^\circ_{298, \text{CH}_4(\text{g})} = \underline{74,8 \text{ kJ.mol}^{-1}}$

$\Delta_r S^\circ_{298} = 2S^\circ(\text{H}_2, \text{g}) + S^\circ(\text{C}, \text{gr}) - S^\circ(\text{CH}_4, \text{g})$

$\Delta_r S^\circ_{298} = 80,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$

$\Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ_{298} - 298 \cdot \Delta_r S^\circ_{298}$

$\Delta_r G^\circ_{298} = 50,93 \text{ kJ.mol}^{-1}$

1-b-

$\Delta_r H^\circ_{298} > 0$: la réaction est endothermique

$\Delta_r G^\circ > 0$: la réaction est non spontanée à $T = 298 \text{ K}$ et $P = 1\text{ bar}$

2-

A l'équilibre $K_p = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$ $K_p = \exp\left(\frac{-50,93}{8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298}\right) \rightarrow \underline{K_p = 1,18 \cdot 10^{-9}}$

K_p est très faible : la réaction est quasi-totale dans le sens inverse.

3 - D'après la relation de Van't Hoff : $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

$\ln \frac{K_{p_1}}{K_{p_2}} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$ et $\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} + \frac{R}{\Delta_r H^\circ} \cdot \ln \frac{K_{p_1}}{K_{p_2}} \rightarrow \underline{T_2 = 1239\text{ K}}$

ou bien : en utilisant : $\Delta_r G^\circ_{T_2} = \Delta_r H^\circ_{298} - T_2 \cdot \Delta_r S^\circ_{298} = -RT_2 \ln K_{p_2} \rightarrow \underline{T_2 = 1222\text{ K}}$

4-a- $\text{CH}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{graphite})$

	$\text{CH}_4(\text{g})$	$2 \text{H}_2(\text{g})$	$\text{C}(\text{graphite})$	n_T
$t = 0$	10^{-2}	0	0	10^{-2}
$n_i \text{ à } t_{\text{eq}}$	$10^{-2}(1-\alpha)$	$2 \cdot 10^{-2}\alpha$	$10^{-2}\alpha$	$10^{-2}(1+\alpha)$
$P_i \text{ à } t_{\text{eq}}$	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha} P_T$	$\frac{2\alpha}{1+\alpha} P_T$	~	

$K_p = \frac{P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4}} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha} P_T$ et $\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{4P_T + K_p}}$ $\alpha = 0,84$

4-b- $n(\text{CH}_4(\text{g})) = 10^{-2}(1-\alpha) = \underline{1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$

$n(\text{H}_2(\text{g})) = 2 \cdot 10^{-2}\alpha = \underline{1,68 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}$

$n(\text{C}(\text{gr})) = 10^{-2}\alpha = \underline{8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$

5-	$\text{CH}_4(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2 \text{H}_2(\text{g})$	$+$	$\text{C}(\text{graphite})$	total
$n_i \text{ à } t = 0$	1		1		0,2	2
$x_i \text{ à } t = 0$	1/2		1/2		-	1
$P_i \text{ à } t = 0$	$P_T/2$		$P_T/2$		-	P_T

$K_p = 10$ et $P_T = 1\text{ bar}$ $Q_r = \frac{P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4}} = \frac{P_T}{2} = 0,5$ $Q_r < K_p$

La réaction a lieu dans le sens direct (sens 1)

6-a- $\Delta_r H^\circ_{298} > 0$ $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} > 0 \Rightarrow \text{si } T \nearrow (\text{à } P = \text{Cte}) K_p \nearrow$

L'équilibre se déplace dans le sens (2) \Rightarrow la diminution de T à pression constante ne favorise pas la production du dihydrogène

Ou bien :

la réaction est endothermique donc, d'après le principe de Le Chatelier, le sens (1) est favorisé par une augmentation de la température \Rightarrow une diminution de T favorise le sens (2) \Rightarrow diminution de la production de H_2 .

6-b-

$K_p = K_x (P_T)^{\Delta_r \nu_g}$ $\Delta_r \nu_g > 0$ si $P_T \nearrow$, $(P_T)^{\Delta_r \nu_g} \nearrow$
et comme K_p est constante K_x doit augmenter \Rightarrow l'équilibre se déplace dans le sens (1) \Rightarrow augmentation de la production de H_2 .

Ou bien :

D'après le principe de Le Chatelier, si P diminue à T constant, l'équilibre se déplace dans le sens de l'augmentation du nombre de moles gazeuses \Rightarrow c'est le sens (1) car $\Delta_r \nu_g = 1 > 0 \Rightarrow$ la formation de l'hydrogène sera favorisée.

6-c- A T et P constantes ou à T et V constants, la diminution de la quantité de carbone graphite n'a pas d'effet sur l'équilibre car il intervient dans l'expression de la constante d'équilibre par son activité qui est égale à 1.

Contrôle de Thermochimie
Filière SMC - SMP S1
(Durée 2 heures)

N° Examen	Nom	Note
N° Table	Prénom	
	Né le.....à.....	

Exercice I

1- L'expérience est réalisée dans un calorimètre : Pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur :

$$Q_1 + Q_2 + Q_{cal} = 0$$

Q_1 : quantité de chaleur reçue par l'eau froide

Q_2 : quantité de chaleur fournie par l'eau chaude.

Q_{cal} : quantité de chaleur reçue par le calorimètre.

C : capacité calorifique du calorimètre.

$$m_1 \cdot C_{eau} \cdot (T_f - T_i) + m_2 \cdot C_{eau} \cdot (T_i - T_f) + C_{cal} \cdot (T_f - T_i) = 0$$

$$C_{cal} = C_{eau} \frac{m_1 \cdot (T_f - T_i) + m_2 \cdot (T_i - T_f)}{T_f - T_i} \quad \text{A.N. } C_{cal} = 734,6 \text{ J.K}^{-1}$$

2- L'expérience est réalisée dans un calorimètre : Pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur :

Q_{syst} : quantité de chaleur fournie par le système réactionnel

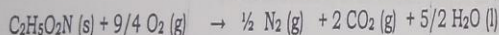
Q'_{cal} : quantité de chaleur reçue par le calorimètre.

$$Q_{syst} + Q'_{cal} = 0 \Rightarrow Q_{syst} = -Q'_{cal} = -C \cdot \Delta T'$$

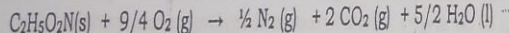
$$\Delta T' = 5,84 \text{ K}$$

$$\text{A.N. } Q_{syst} = -4290 \text{ J}$$

3-



4-



$$t=0 \quad 0,33/75 \quad 2 \cdot 10^{-2} \quad 0 \quad 0 \quad 0$$

$$t_f \quad 4,4 \cdot 10^{-3} - \xi \quad 2 \cdot 10^{-2} - 9\xi/4 \quad \xi/2 \quad 2\xi \quad 5\xi/2$$

$$\xi_1 = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}, \quad \xi_2 = 8,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}, \quad \text{on a } \xi_1 < \xi_2 \Rightarrow \xi_{max} = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

5-

$$Q_{syst} = \Delta H^\circ = \xi \Delta_c H^\circ \quad \Delta_c H^\circ = \frac{Q_{syst}}{\xi_{max}} \quad \Delta_c H^\circ = -975 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

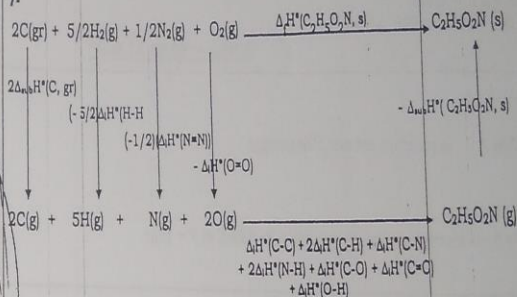
6-

$$\Delta_c H^\circ_{298} = 2\Delta_f H^\circ_{298, \text{CO}_2(\text{g})} + 5/2 \Delta_f H^\circ_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{l})} - \Delta_f H^\circ_{298, \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}(\text{s})}$$

$$\Delta_f H^\circ_{298, \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}(\text{s})} = -\Delta_c H^\circ_{298} + 2\Delta_f H^\circ_{298, \text{CO}_2(\text{g})} + 5/2 \Delta_f H^\circ_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{l})}$$

$$\Delta_f H^\circ_{298, \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}(\text{s})} = -526,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

7-



$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N, s}) = 2\Delta_{comb} H^\circ(\text{C}(\text{gr})) - (5/2)\Delta H^\circ(\text{H-H}) - (1/2)\Delta H^\circ(\text{N=N}) - \Delta H^\circ(\text{O=O}) + \Delta_f H^\circ(\text{C-C}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{C-H}) + \Delta_f H^\circ(\text{C-N}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{N-H}) + \Delta_f H^\circ(\text{C-O}) + \Delta_f H^\circ(\text{C=O}) + \Delta_f H^\circ(\text{O-H}) - \Delta_{comb} H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N, s})$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N, s}) = -478,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

8-a-

$$\Delta G^\circ_{298, \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}(\text{s})} = S^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N, s}) - 2S^\circ(\text{C, gr}) - (5/2)S^\circ(\text{H}_2, \text{g}) - (1/2)S^\circ(\text{N}_2, \text{g}) - S^\circ(\text{O}_2, \text{g})$$

$$\Delta S^\circ_{298, \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}(\text{s})} = -528,7 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

8-b-

$$\Delta_r G^\circ_T = \Delta_r H^\circ_T - T \cdot \Delta_r S^\circ_T$$

$$\Delta_r G^\circ_{298, \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}(\text{s})} = \Delta_r H^\circ_{298, \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}(\text{s})} - 298 \cdot \Delta_r S^\circ_{298, \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}(\text{s})}$$

$$\Delta_r G^\circ_{298, \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}(\text{s})} = -368,94 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

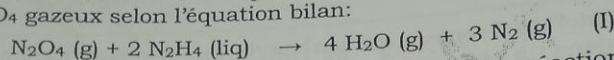
UNIVERSITE CADI AYYAD
FACULTE DES SCIENCES
SEMLALIA - MARRAKECH

Contrôle de rattrapage de Thermochimie
Filières SMC - SMP S1 (Durée 2 heures)

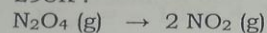
Les exercices I et II sont indépendants
Barème : Exercice I (13 points) ; Exercice II (7 points)

Exercice I

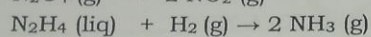
La propulsion des fusées est assurée par des moteurs utilisant l'énergie libérée par la réaction entre l'hydrazine N_2H_4 liquide et le tétraoxyde de diazote N_2O_4 gazeux selon l'équation bilan:



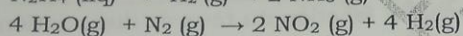
- 1- Déterminer à 298 K l'enthalpie standard de cette réaction, $\Delta_r H_{298}^0(I)$, à partir des enthalpies standard des réactions suivantes données à 298K :



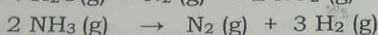
$$\Delta_r H_{298}^0(1) = 58,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_{298}^0(2) = -142,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_{298}^0(3) = 1033,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_{298}^0(4) = 92,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- 2- Déterminer la variation de l'énergie interne $\Delta_r U_{298}^0(I)$ de la réaction.
3- A 298 K, La réaction est- elle plus exothermique à volume constant ou à pression constante ? Justifier.
4- Calculer la valeur de l'enthalpie standard de formation de l'hydrazine liquide, $\Delta_f H_{298}^0(N_2H_4, liq)$.
5- a- Ecrire la réaction de formation de l'hydrazine liquide à 298 K.
b- Calculer la valeur $\Delta_f H_{298}^0(N_2H_4, liq)$ à partir des énergies de liaison.
6- Sachant qu'à 400 K, N_2H_4 se trouve à l'état gazeux, déterminer à cette température l'enthalpie standard de la réaction (I), $\Delta_r H_{400}^0(I)$. En déduire la variation de l'énergie interne $\Delta_r U_{400}^0(I)$.
7- On fait réagir 1,28 g de $N_2H_4 (g)$ avec la quantité nécessaire de $N_2O_4 (g)$ à 400 K et à volume constant, calculer la quantité de chaleur dégagée par le système.

Données:

- Enthalpies standard de formation, à 298 K en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:

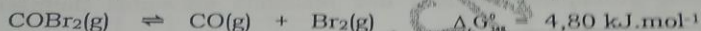
$$\Delta_f H^0(H_2O, g) = -241,8 ; \Delta_f H^0(N_2O_4, g) = 9,2 ; \Delta_f H^0(N, g) = 472,5 ; \Delta_f H^0(H, g) = 218,0$$

33/55

- Enthalpies standard de liaison en kJ.mol^{-1} :
 $\Delta_f H^\circ(\text{N-N}) = -170,0$; $\Delta_f H^\circ(\text{N-H}) = -390$
- Chaleur latente de vaporisation de l'hydrazine à 298 K, en kJ.mol^{-1} :
 $\Delta_{\text{vap}} H^\circ_{298}(\text{N}_2\text{H}_4) = 44,7$
- Capacités calorifiques molaires à pression constante en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$:
 $C_p(\text{N}_2\text{H}_4, \text{g}) = 51,8$; $C_p(\text{N}_2\text{O}_4, \text{g}) = 77,2$; $C_p(\text{N}_2, \text{g}) = 29,1$; $C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 33,6$.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- Masses molaires en g.mol^{-1} : N : 14 ; H : 1.

Exercice II

On porte 0,125 mol de bromure de carbonyle ou bromophosgène COBr_2 gazeux à 75°C dans un récipient de volume constant de 3 litres, il s'établit l'équilibre suivant:



- 1- Calculer la valeur de la constante d'équilibre K_p à 75°C .
- 2- a- Dresser le tableau d'avancement en fonction du taux de dissociation α de COBr_2 .
b- Donner l'expression qui relie la pression totale P du système à l'équilibre au taux de dissociation α . Exprimer K_p en fonction de α .
c- Calculer la valeur de α .
d- Calculer la densité du mélange gazeux.
- 3- On ajoute 0,100 mol de $\text{CO}(\text{g})$ au mélange à l'équilibre à T et V constants. Dans quel sens l'équilibre se déplace-t-il ? Justifier votre réponse.
- 4- Déterminer les valeurs de l'enthalpie standard et l'entropie standard de la réaction (supposées indépendantes de la température), sachant que la constante d'équilibre K_p à 90°C est de 0,24.

Données :

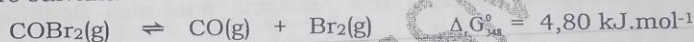
- Constante des gaz parfaits :
 $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- Masses molaires en g.mol^{-1} :
Br : 79,9 ; C : 12 ; O : 16 ; Air : 29.

39/55

- Enthalpies standard de liaison en kJ.mol^{-1} :
 $\Delta_f H^\circ(\text{N-N}) = -170,0$; $\Delta_f H^\circ(\text{N-H}) = -390$
- Chaleur latente de vaporisation de l'hydrazine à 298 K, en kJ.mol^{-1} :
 $\Delta_{\text{vap}} H^\circ_{298}(\text{N}_2\text{H}_4) = 44,7$
- Capacités calorifiques molaires à pression constante en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$:
 $C_p(\text{N}_2\text{H}_4, \text{g}) = 51,8$; $C_p(\text{N}_2\text{O}_4, \text{g}) = 77,2$; $C_p(\text{N}_2, \text{g}) = 29,1$; $C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 33,6$.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- Masses molaires en g.mol^{-1} : N : 14 ; H : 1.

Exercice II

On porte 0,125 mol de bromure de carbonyle ou bromophosgène COBr_2 gazeux à 75°C dans un récipient de volume constant de 3 litres, il s'établit l'équilibre suivant:



- 1- Calculer la valeur de la constante d'équilibre K_p à 75°C .
- 2- a- Dresser le tableau d'avancement en fonction du taux de dissociation α de COBr_2 .
b- Donner l'expression qui relie la pression totale P du système à l'équilibre au taux de dissociation α . Exprimer K_p en fonction de α .
c- Calculer la valeur de α .
d- Calculer la densité du mélange gazeux.
- 3- On ajoute 0,100 mol de $\text{CO}(\text{g})$ au mélange à l'équilibre à T et V constants. Dans quel sens l'équilibre se déplace-t-il ? Justifier votre réponse.
- 4- Déterminer les valeurs de l'enthalpie standard et l'entropie standard de la réaction (supposées indépendantes de la température), sachant que la constante d'équilibre K_p à 90°C est de 0,24.

Données :

- Constante des gaz parfaits :
 $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- Masses molaires en g.mol^{-1} :
Br : 79,9 ; C : 12 ; O : 16 ; Air : 29.

39/55

Département de Chimie
03 Février 2016

UNIVERSITE CADI AYYAD
FACULTE DES SCIENCES
SEMLALIA - MARRAKECH

Contrôle de rattrapage de Thermochimie
Filière SMPC S1 (Durée 2 heures)

N° Appogée	Nom :	Note
N° Table	Prénom :	
	Né le..... à.....	

Exercice I

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ(1) + 2\Delta_r H^\circ(2) - \Delta_r H^\circ(3) + 2\Delta_r H^\circ(4)$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -1076,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

1-

$$\Delta_r U^\circ_T = \Delta_r H^\circ_T - \Delta_r \nu_g \cdot RT \quad \text{ou} \quad \Delta_r U^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ_{298} - \Delta_r \nu_g \cdot R \cdot 298$$

$$\text{Avec } \Delta_r \nu_g = 6$$

$$\Delta_r U^\circ_{298} = -1091,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

3-

$$|\Delta_r U^\circ_{298}| > |\Delta_r H^\circ_{298}| \quad \text{ou} \quad \Delta_r U^\circ_{298} < \Delta_r H^\circ_{298}$$

Donc la réaction (I) est plus exothermique à volume constant.

4-

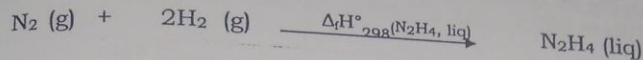
$$\Delta_r H^\circ_{298} = 4\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + 3\Delta_f H^\circ(\text{N}_2, \text{g}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{H}_4, \text{liq}) - \Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{O}_4, \text{g})$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{H}_4, \text{liq}) = \frac{1}{2} [4\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{O}_4, \text{g}) - \Delta_r H^\circ_{298}]$$

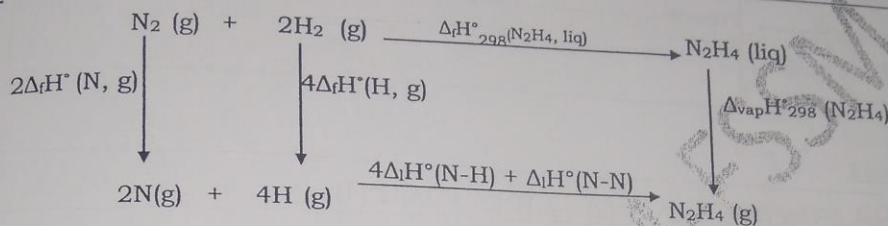
$$\Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{H}_4, \text{liq}) = 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

40/55

5-a- La réaction de formation de l'hydrazine liquide



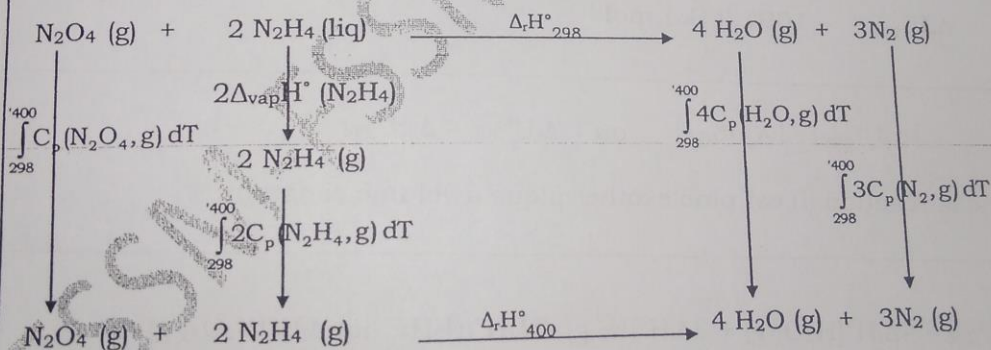
b-



$$\Delta_f H^\circ (\text{N}_2\text{H}_4, \text{liq}) = 2\Delta_f H^\circ (\text{N}, \text{g}) + 4\Delta_1 H^\circ (\text{H}, \text{g}) + 4\Delta_1 H^\circ (\text{N-H}) + \Delta_1 H^\circ (\text{N-N}) - \Delta_{\text{vap}} H^\circ (\text{N}_2\text{H}_4)$$

$$\Delta_f H^\circ (\text{N}_2\text{H}_4, \text{liq}) = 42,30 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

6-



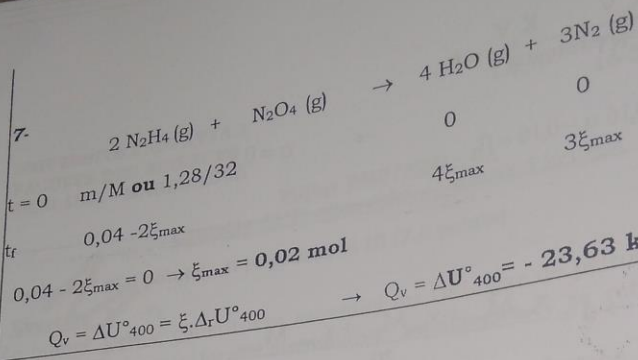
$$\Delta_r H^\circ_{400} = \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298}^{400} [-C_p (\text{N}_2\text{O}_4, \text{g}) - 2C_p (\text{N}_2\text{H}_4, \text{g}) + 4C_p (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + 3C_p (\text{N}_2, \text{g})] dT - 2\Delta_{\text{vap}} H^\circ (\text{N}_2\text{H}_4)$$

$$\Delta_r H^\circ_{400} = -1161,62 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r U^\circ_{400} = \Delta_r H^\circ_{400} - \Delta_r v_g \cdot R \cdot 400 \quad \Delta_r v_g = 4 \text{ (car N}_2\text{H}_4 \text{ est gazeux à 400 K)}$$

$$\Delta_r U^\circ_{400} = -1174,92 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

41/55

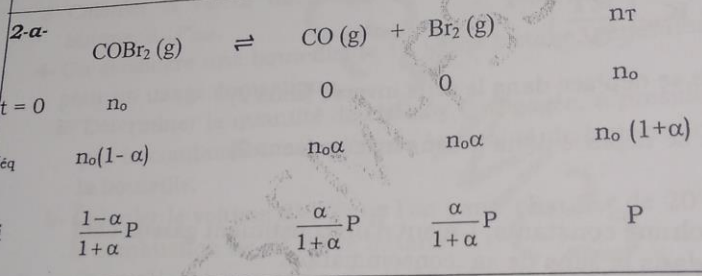


Exercice II

1-

$K_{pT} = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ_T}{RT}\right)$

$T = 348 \text{ K}$ et $\Delta_r G^\circ_{348} = 4,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ donc $K_p = 0,19$



b-

$PV = n_t RT$ $P = n_o(1 + \alpha) \frac{RT}{V}$

$K_p = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{Br}_2}}{P_{\text{COBr}_2}}$ $K_p = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} P$ OU $K_p = n_o \frac{RT}{V} \cdot \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$

42/55

$$\alpha^2 + \frac{K_p V}{n_0 RT} \alpha - \frac{K_p V}{n_0 RT} = 0 \rightarrow \alpha = 0,33$$

ou

$$\alpha^2 + 0,16 \alpha - 0,16 = 0$$

d.

$$d = \frac{M_{\text{gaz}}}{M_{\text{air}}}$$

$$d = \frac{\sum x_i M_i}{M_{\text{air}}}$$

$$\rightarrow d = \frac{x_{\text{CO}} M_{\text{CO}} + x_{\text{Br}_2} M_{\text{Br}_2} + x_{\text{COBr}_2} M_{\text{COBr}_2}}{29}$$

$$x_{\text{CO}} = x_{\text{Br}_2} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} = 0,25$$

et

$$x_{\text{COBr}_2} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} = 0,5$$

$$d = 4,86$$

3.

$$K_P = K_n \left(\frac{RT}{V} \right)^{\Delta_r \nu_g}$$

$Q_n > K_n$: l'équilibre se déplace dans le sens inverse (sens 2)

Ou

$Q_r > K_p$: l'équilibre se déplace dans le sens inverse (sens 2)

Ou encore :

A température et volume constants, L'ajout d'un constituant gazeux actif déplace l'équilibre dans le sens de sa consommation.

Donc l'ajout de 0,100 mol de CO à volume et à température constants déplace l'équilibre dans le sens inverse (sens 2)

4.

D'après la relation de Van't Hoff : $\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

$$\Delta_r H^\circ = \frac{T_2 \cdot T_1}{T_1 - T_2} \cdot R \cdot \ln \frac{K_{P1}}{K_{P2}} \rightarrow \Delta_r H^\circ = 16,35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ_T = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \rightarrow \Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ}{T} \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ_{348}}{348}$$

$$\Delta_r S^\circ_{298} = 33,18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{On pourra utiliser : } \Delta_r G^\circ_{363} = -RT \ln K_{P2} = 4,3 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

43/55

Département de Chimie
16 Juin 2016

UNIVERSITE CADI AYYAD
FACULTE DES SCIENCES
SEMLALIA - MARRAKECH

Filière SMP/SMC - S1
Contrôle de Thermochimie (Durée 2 heures)

Barème : I (8,5 points) , II (4 points) et III (7,5 points)

Exercice I

Le butane C_4H_{10} , constituant essentiel du GPL (gaz de pétrole liquéfié) est commercialisé sous forme de mélange liquide-gaz et se retrouve à l'état gazeux lors de son utilisation.

- 1- Ecrire, à $25^\circ C$, la réaction de combustion du butane C_4H_{10} gazeux, sachant que l'eau formée est à l'état liquide.
- 2- Déterminer la valeur de l'enthalpie standard de combustion du butane, $\Delta_c H^\circ_{298}$, en utilisant les enthalpies standard de formation.
- 3- Calculer la valeur de l'énergie interne standard de combustion du butane, $\Delta_c U^\circ_{298}$.
- 4- On considère une bouteille de 13 kg de butane, généralement utilisée pour un usage domestique.
 - a- Déterminer la quantité de chaleur Q dégagée, à pression constante, par la combustion complète de la totalité de butane contenu dans la bouteille.
 - b- Calculer le volume d'eau que l'on peut chauffer de $20^\circ C$ à $50^\circ C$ par la combustion de 13 kg de butane.
- 5- a- En utilisant un cycle de Hess faisant intervenir les enthalpies standard de liaison, déterminer la valeur de $\Delta_c H^\circ_{298}$.
 - b- Expliquer la différence entre la valeur trouvée et celle déterminée à la question 2.

Données à $25^\circ C$:

Enthalpies standard de formation ($kJ \cdot mol^{-1}$)

$\Delta_f H^\circ(C_4H_{10}, g) = -125,6$; $\Delta_f H^\circ(CO_2, g) = -393,5$; $\Delta_f H^\circ(H_2O, l) = -285,8$.

Enthalpies standard de liaison ($kJ \cdot mol^{-1}$)

$\Delta_f H^\circ(C-H) = -415$; $\Delta_f H^\circ(C-C) = -347$; $\Delta_f H^\circ(O=O) = -498$
 $\Delta_f H^\circ(O-H) = -463$; $\Delta_f H^\circ(C=O) = -803$.

Chaleur latente de vaporisation : $\Delta_{vap} H^\circ(H_2O, 298K) = 44 kJ \cdot mol^{-1}$.

Capacité calorifique massique de l'eau : $C(H_2O, l) = 4,18 J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$.

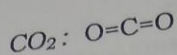
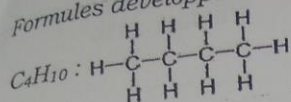
Masse volumique de l'eau : $\rho(H_2O, liq) = 1 kg \cdot L^{-1}$.

Masse molaire du butane C_4H_{10} : $M = 58 g \cdot mol^{-1}$.

Constante des gaz parfait $R = 8,31 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

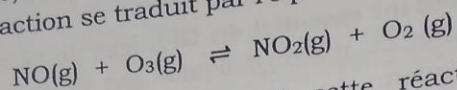
44/55

Formules développées du butane et dioxyde de carbone :



Exercice II

Le monoxyde d'azote, NO, est l'une des substances appauvrissant la couche d'ozone (SAO). Son action se traduit par l'équilibre:



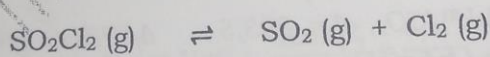
- 1- Caractériser thermodynamiquement cette réaction (exothermique, endothermique, spontanée, non spontanée) dans les conditions standard à 25°C.
- 2- Prévoir l'effet de la diminution de la température sur l'équilibre. Justifier.
- 3- La modification de la pression totale a-t-elle un effet sur cet équilibre ? Justifier.

Données à 25°C:

Enthalpies standard de formation ($kJ \cdot mol^{-1}$)
 $\Delta_f H^0(O_3, g) = 142,7$; $\Delta_f H^0(NO, g) = 90,3$; $\Delta_f H^0(NO_2, g) = 33,2$.
 Entropies absolues standard ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)
 $S^0(O_2, g) = 205,0$; $S^0(NO, g) = 210,6$;
 $S^0(NO_2, g) = 239,9$; $S^0(O_3, g) = 238,8$.

Exercice III

On introduit une mole de SO_2Cl_2 dans un récipient de 12,5 litres préalablement vide d'air et qu'on chauffe à 375 K. Il s'établit l'équilibre suivant :



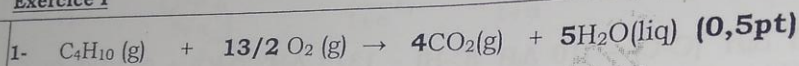
- 1- Exprimer la constante d'équilibre K_p en fonction du coefficient de dissociation α et de la pression totale P du mélange gazeux.
- 2- Sachant qu'à l'équilibre, 62% de $SO_2Cl_2(g)$ initialement introduit s'est dissociée, calculer :
 a- La pression totale du mélange.
 b- Les pressions partielles des constituants.
 c- Les constante d'équilibre K_p et K_c à 375 K.
- 3- En justifiant, préciser le sens de déplacement de l'équilibre lorsqu'on ajoute au mélange précédent une mole d'argon

45/55

Contrôle de Thermochimie
Filière SMC - SMP S1
(Durée 2 heures)

N° Examen	Nom :	Note
N° Table	Prénom :	
	Né le à	

Exercice I



2- $\Delta_c H^\circ = 4 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 5 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{liq}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}, \text{g})$ (0,5pt)

$\Delta_c H^\circ_{298} = -2877,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (0,25pt)

3- $\Delta_c U^\circ_T = \Delta_c H^\circ_T - \Delta_r V_g \cdot RT$ (0,5pt) Avec $\Delta_r V_g = -7/2$ (0,25pt)
 $\Delta_c U^\circ_{298} = -2868,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (0,25pt)

4-a-

$Q = \xi_{\text{max}} \cdot \Delta_c H^\circ$ (0,5pt) avec $\xi_{\text{max}} = m/M$ (0,25pt)

$\xi_{\text{max}} = 224,14 \text{ mol}$

$\rightarrow Q = -644,94 \cdot 10^3 \text{ kJ}$ (0,25pt)

4-b-

$Q + Q_{\text{eau}} = 0$, (0,5pt)

$Q_{\text{eau}} = m(\text{H}_2\text{O}) \cdot C(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \cdot \Delta T$

$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{-Q}{C(\text{H}_2\text{O}, \text{liq}) \cdot \Delta T} \rightarrow V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{\rho(\text{H}_2\text{O}, \text{liq})}$

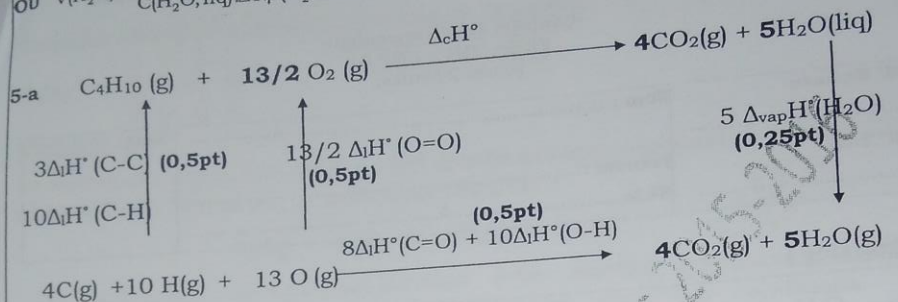
(1pt)

46/55

re (0,5pt)

cte

OU $V(H_2O) = \frac{-Q}{C(H_2O, liq) \Delta T, p(H_2O, liq)}$ (1pt) $V(H_2O) = 5,14 \cdot 10^3 L$ (0,5pt)



$\Delta_c H^\circ = -3 \Delta_f H^\circ(C-C) - 10 \Delta_f H^\circ(C-H) - 13/2 \Delta_f H^\circ(O=O) + 8\Delta_f H^\circ(C=O) + 10\Delta_f H^\circ(O-H) - 5 \Delta_{vap} H^\circ(H_2O)$ (0,5pt)

$\Delta_c H^\circ = -2846 kJ.mol^{-1}$ (0,5pt)

5-b-

La différence observée est due au fait que les enthalpies de liaison sont des valeurs moyennes sur plusieurs molécules (0,5pt).

Exercice II

1- $\Delta_r H^\circ_{298} = \Delta_f H^\circ(NO_2, g) - \Delta_f H^\circ(NO, g) - \Delta_f H^\circ(O_3, g)$ (0,25pt)

$\Delta_r H^\circ_{298} = -199,8 kJ.mol^{-1}$ (0,25pt)

$\Delta_r H^\circ_{298} < 0$: la réaction est exothermique (0,25pt)

$\Delta_r S^\circ_{298} = S^\circ(NO_2, g) + S^\circ(O_2, g) - S^\circ(NO, g) - S^\circ(O_3, g)$ (0,5pt)

$\Delta_r S^\circ_{298} = -4,5 J.K^{-1}.mol^{-1}$ (0,25pt)

$\Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ_{298} - T\Delta_r S^\circ_{298}$ (0,5pt)

$\Delta_r G^\circ_{298} = -198,5 kJ.mol^{-1}$ (0,25pt)

$\Delta_r G^\circ_{298} < 0$: la réaction est spontanée à $T = 298K$ et $P = 1bar$ (0,25pt)

2- $\Delta_r H^\circ_{298} < 0 \rightarrow$ la réaction est exothermique donc, d'après la loi de Le Chatelier, la diminution de la température à pression constante déplace l'équilibre dans le sens exothermique. (0,5pt)

Déplacement dans le sens direct (sens 1) (0,25pt)

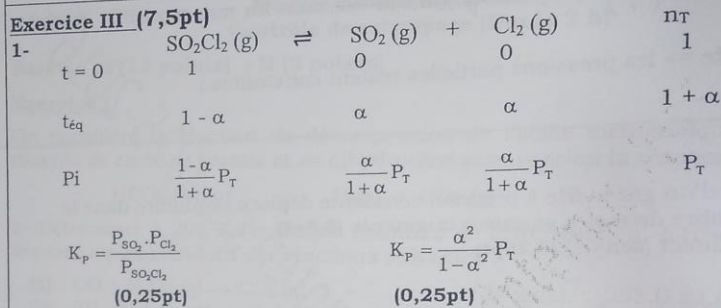
ou $\left(\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0 \Rightarrow K_p \nearrow \text{ si } T \searrow \right)$

47/55

3- La modification de la pression n'a pas d'effet sur cet équilibre (0,5pt)
car $\Delta_r v_g = 0$ (0,25pt)

Ou encore $K_p = K_x (P_T)^{\Delta_r v_g}$ comme $\Delta_r v_g = 0$, si $P_T \nearrow$, $(P_T)^{\Delta_r v_g} = cte$
 K_p est constante K_x reste constante.

Exercice III (7,5pt)



2-a $n_T = (1 + \alpha)$ (0,25pt)

$P_T V = n_T \cdot RT = (1 + \alpha) \cdot RT$
 $P_T = \frac{(1 + \alpha) \cdot RT}{V}$ (0,5pt)
 $P_T = 3,98 \text{ bar}$ (0,25pt)

2-b $P_{SO_2Cl_2} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} P_T$ (0,25pt)
 $P_{Cl_2} = P_{SO_2} = \frac{\alpha}{1+\alpha} P_T$ (0,25pt)
 $P_{SO_2Cl_2} = 0,93 \text{ bar}$ (0,25pt)
 $P_{Cl_2} = P_{SO_2} = 1,52 \text{ bar}$ (0,25pt)

2-c $K_p = \frac{P_{SO_2} \cdot P_{Cl_2}}{P_{SO_2Cl_2}} = 2,48$ ou $K_p = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} P_T = 2,48$ (0,25pt)

48/55

mécanique liquide en
la réaction :
à partir

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta v_g} \quad \Delta v_g = 1 \quad K_c = 0,08$$

(0,5pt) (0,25pt) (0,25pt)

3-a-
L'introduction d'un gaz inerte à T et V constants n'a pas d'effet sur l'équilibre. (0,5pt)
Justification : $K_p = K_n \left(\frac{RT}{V} \right)^{\Delta v_g}$ puisque $\frac{RT}{V}$ est constant, donc K_n reste constant. (0,25pt)
(Ou bien : $V = \text{cte} \Rightarrow$ les pressions partielles restent constantes.)

3-b-
L'introduction d'un gaz inerte à pression constante déplace l'équilibre dans le sens où le nombre de moles gazeuses augmente (0,5pt)
C'est le sens direct (sens 1) (0,25pt).

Justification :
 $K_p = K_n P_T^{\Delta v_g} n_T^{-\Delta v_g} = K_n \frac{P_T}{n_T}$ (0,25pt)
Si on introduit le gaz inerte, n_T augmente $\Rightarrow K_n$ doit augmenter donc l'équilibre se déplace dans le sens direct (sens 1).

4-
D'après la relation de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad \text{Ou} \quad \Delta_r H^0 = \frac{T_2 \cdot T_1}{T_1 - T_2} \cdot R \cdot \ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}}$$

(0,5pt)

$$\Delta_r H^0 = 46,61 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (0,5pt)$$

49/55

UNIVERSITE CADI AYYAD
FACULTE DES SCIENCES
SEMLALIA - MARRAKECH

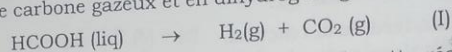
Département de Chimie
30 Juin 2016

FILIERES SMC/SMP
Module de Thermochimie (S1)
Contrôle de rattrapage (Durée 2 h)

Barème : I (12 points) ; II (8 points)

Exercice I

On considère la réaction de décomposition de l'acide méthanoïque liquide en dioxyde de carbone gazeux et en dihydrogène gazeux selon la réaction :



1- Déterminer à 298 K l'enthalpie standard de cette réaction, $\Delta_r H^\circ_{298}(\text{I})$, à partir des enthalpies standard des réactions suivantes :

- | | |
|---|---|
| (a) $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ | $\Delta_r H^\circ_{298}(\text{a}) = -283,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ |
| (b) $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$ | $\Delta_r H^\circ_{298}(\text{b}) = -570,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ |
| (c) $\text{HCOOH}(\text{liq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{liq}) + \text{CO}(\text{g})$ | $\Delta_r H^\circ_{298}(\text{c}) = 29,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ |

2- Etablir un cycle de Hess permettant de déterminer l'enthalpie standard de formation de HCOOH gazeux :

a- à partir des enthalpies standard de liaison,

b- à partir des enthalpies standard de combustion.

3- Calculer l'enthalpie standard de vaporisation de HCOOH.

4- L'enthalpie standard de réaction (I), $\Delta_r H^\circ_{430\text{K}}$, est de $-12,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à $T' = 430 \text{ K}$. A cette température, HCOOH se trouve à l'état gazeux. Calculer la capacité calorifique molaire à pression constante C_p , de HCOOH (g), supposée indépendante de la température.

5- Calculer l'entropie standard de réaction (I) à 298K, $\Delta_r S^\circ_{298}$, et à 430K, $\Delta_r S^\circ_{430\text{K}}$.

6- La réaction (I) est-elle spontanée à la température 430 K ?

Données :

- Enthalpies standard de formation (en kJ.mol^{-1}):

$\Delta_f H^\circ(\text{HCOOH, liq}) = -425,1$, $\Delta_f H^\circ(\text{C, g}) = 717$.

- Enthalpies standard de combustion à 298 K (en kJ.mol^{-1}):

$\Delta_c H^\circ(\text{HCOOH, g}) = -300,0$; $\Delta_c H^\circ(\text{C, s}) = -393,5$; $\Delta_c H^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = -285,2$.

- Enthalpies standard de liaison (en kJ.mol^{-1})

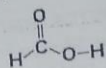
$\Delta_f H^\circ(\text{C-H}) = -415$, $\Delta_f H^\circ(\text{C-O}) = -350$, $\Delta_f H^\circ(\text{H-H}) = -436$, $\Delta_f H^\circ(\text{C=O}) = -767$
 $\Delta_f H^\circ(\text{O=O}) = -464$, $\Delta_f H^\circ(\text{O-H}) = -463$.

- Entropies standard de formation à 298 K (en $\text{J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$):

(50/55)

Note

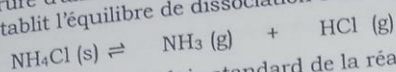
$\Delta_f S^\circ(\text{HCOOH, liq}) = -209,5$; $\Delta_f S^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = 3,1$;
- Capacités calorifiques molaires (en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) :
 $C_p(\text{CO}_2, \text{g}) = 37,1$; $C_p(\text{H}_2, \text{g}) = 28,8$.



Formule développée de HCOOH :

Exercice II

Dans un récipient de volume V, initialement vide, on introduit n_0 mole de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) sous forme solide pur. Lorsque ce sel est chauffé, il s'établit l'équilibre de dissociation suivant :



- 1- a- Calculer l'enthalpie standard de la réaction.
b- Calculer la variation d'entropie standard de la réaction.
c- En admettant que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendantes de la température, calculer la variation d'enthalpie libre standard à $T = 500\text{K}$.
d- Calculer la valeur de la constante d'équilibre K_p à 500K . En déduire la pression totale du système à l'équilibre.
- 2- Lorsque la dissociation de $\text{NH}_4\text{Cl (s)}$ est réalisée à une température T' , la pression totale à l'équilibre devient $P' = 0,3$ bar, en supposant que la variation d'enthalpie standard est indépendante de la température, calculer la température T' .
- 3- Le résultat obtenu est-il en accord avec la loi de déplacement d'équilibre en fonction de la température.
- 4- Quel sera l'effet sur l'équilibre de l'ajout de $\text{NH}_4\text{Cl (s)}$ à température constante ? (Justifier votre réponse).

Données

- Enthalpies standard de formation (kJ.mol^{-1})
 $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_4\text{Cl, s}) = -314,4$; $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3, \text{g}) = -46,1$; $\Delta_f H^\circ(\text{HCl, g}) = -92,3$
- Entropies absolues standard à 298K ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
 $S^\circ(\text{NH}_4\text{Cl, s}) = 94,6$; $S^\circ(\text{NH}_3, \text{g}) = 192,3$; $S^\circ(\text{HCl, g}) = 186,8$
- Constante des gaz parfait $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

51/55

FILIERES SMC/SMP
Module de Thermochimie (S1)
Corrigé du Contrôle de rattrapage (Durée 2 h)

N° Examen	Nom :	Note
N° Table	Prénom :	
	Né le à	

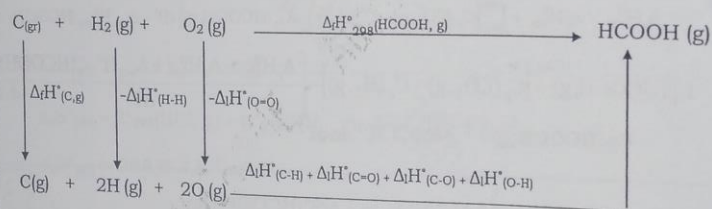
Exercice I

1- a $(l) = (a) - 1/2 (b) + (c)$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ_{(a)} - 1/2 \Delta_r H^\circ_{(b)} + \Delta_r H^\circ_{(c)}$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = 31,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

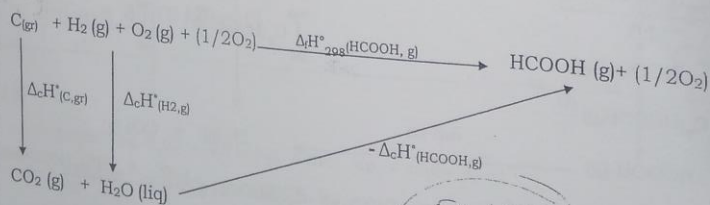
2-a-



$$\Delta_f H^\circ_{(\text{HCOOH}, \text{g})} = \Delta_f H^\circ_{(C, g)} - \Delta_f H^\circ_{(H-H)} - \Delta_f H^\circ_{(O=O)} + \Delta_f H^\circ_{(C-H)} + \Delta_f H^\circ_{(C=O)} + \Delta_f H^\circ_{(C-O)} + \Delta_f H^\circ_{(O-H)}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{HCOOH}, \text{g}) = -378 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2-b-



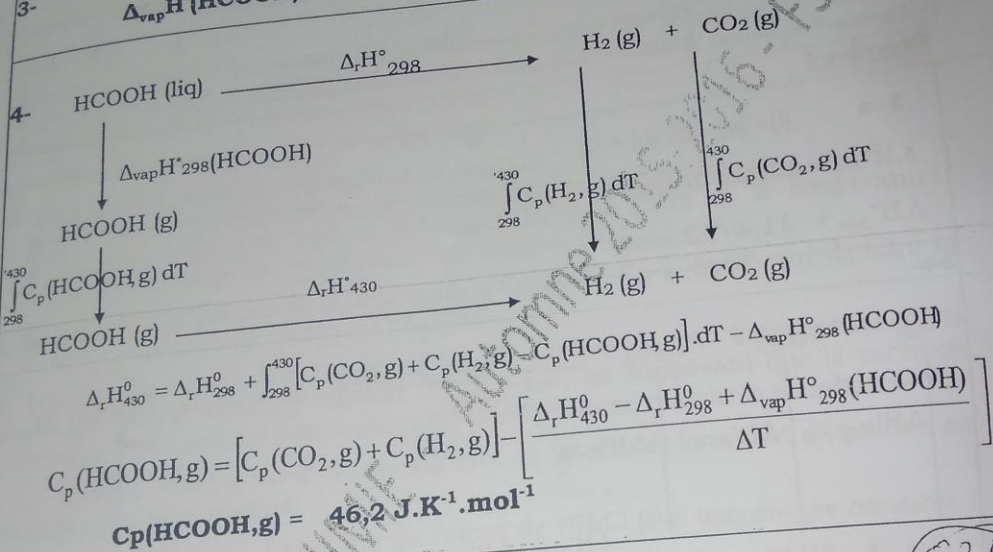
52/55

$$\Delta_f H^\circ(\text{HCOOH}, g) = \Delta_c H^\circ(\text{C}, gr) + \Delta_c H^\circ(\text{H}_2, g) - \Delta_c H^\circ(\text{HCOOH}, g)$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{HCOOH}, g) = -378,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{HCOOH}) = \Delta_f H^\circ(\text{HCOOH}, g) - \Delta_f H^\circ(\text{HCOOH}, \text{liq})$$

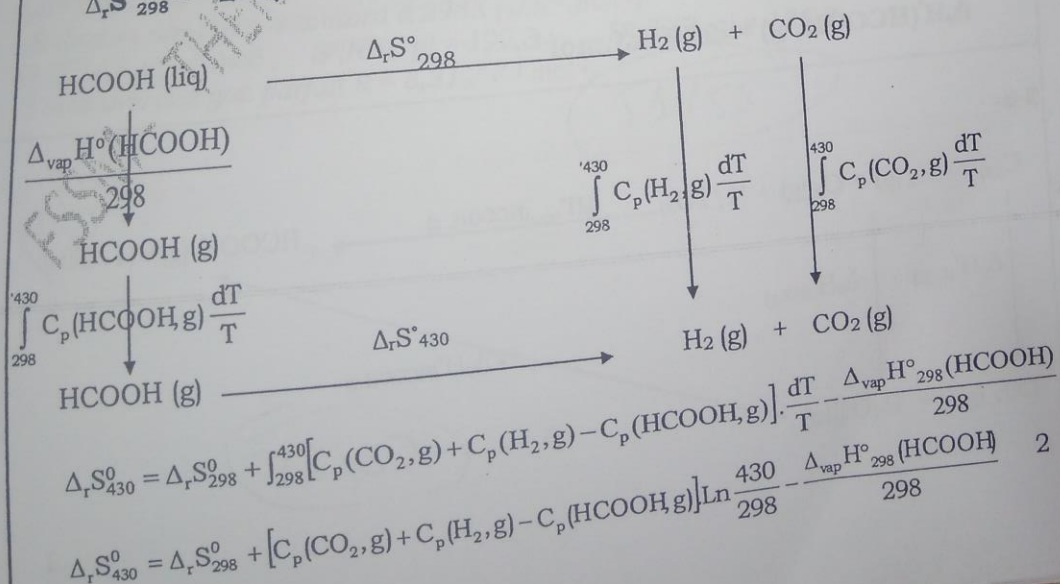
$$\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{HCOOH}) = 46,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



5-

$$\Delta_r S^\circ_{298} = \Delta_r S^\circ(\text{H}_2, g) + \Delta_r S^\circ(\text{CO}_2, g) - \Delta_r S^\circ(\text{HCOOH}, \text{liq})$$

$$\Delta_r S^\circ_{298} = 212,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r S^\circ_{430} = 64,12 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

6-

$$\Delta_r G^\circ_T = \Delta_r H^\circ_T - T\Delta_r S^\circ_T$$

$$\Delta_r G^\circ_{430} = \Delta_r H^\circ_{430} - 430\Delta_r S^\circ_{430}$$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = -39,97 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$\Delta_r G^\circ_{298} < 0$: La réaction est spontanée à $P = 1 \text{ bar}$ et $T = 430 \text{ K}$

Exercice II

1-a

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \Delta_f H^\circ(\text{HCl}, g) + \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3, g) - \Delta_f H^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}, s)$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = 176 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

1-b-

$$\Delta_r S^\circ_{298} = S^\circ_{298}(\text{HCl}, g) + S^\circ_{298}(\text{NH}_3, g) - S^\circ_{298}(\text{NH}_4\text{Cl}, s)$$

$$\Delta_r S^\circ_{298} = 284,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

1-c

$$\Delta_r G^\circ_T = \Delta_r H^\circ_T - T\Delta_r S^\circ_T$$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ_{298} - T\Delta_r S^\circ_{298}$$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = 33,75 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

1-d-

A l'équilibre on $\Delta_r G^\circ_T = -RT \ln K_p$ donc $K_p = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ_T}{RT}\right)$

$T = 500 \text{ K}$ et $\Delta_r G^\circ_{298} = 33,75 \text{ kJ.mol}^{-1}$ donc $K_p = 2,96.10^{-4}$

54/55

$$K_p = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{HCl}} ; P_T = P_{\text{NH}_3} + P_{\text{HCl}} \text{ et } P_{\text{NH}_3} = P_{\text{HCl}} \text{ donc } P_{\text{NH}_3} = P_{\text{HCl}} = \frac{P_T}{2}$$

$$K_p = \frac{P_T^2}{4} \quad P_T = 2\sqrt{K_p}$$

$$P_T = 3,44 \cdot 10^2 \text{ bar}$$

2-

$$A \quad T' \quad P_T' = 0,3 \text{ bar} \quad K_p' = 0,0225$$

D'après la relation de Van't Hoff : $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

$$\frac{1}{T'} = \frac{1}{T} - \frac{R}{\Delta_r H^\circ} \ln \frac{K_p'}{K_p} \quad \text{Ou} \quad T' = \left[\frac{1}{T} - \frac{R}{\Delta_r H^\circ} \ln \frac{K_p'}{K_p} \right]^{-1}$$

$$T' = 556,9 \text{ K}$$

3-

Le résultat obtenu est en accord avec la loi de déplacement d'équilibres en fonction de la température.

$\Delta_r H^\circ_{298} > 0 \rightarrow K_p$ est une fonction croissante de T :

On a $K_p' > K_p$ et $T' > T$

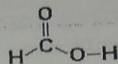
4- NH_4Cl est un solide, a donc une activité égale à 1.

$a(\text{NH}_4\text{Cl}, s) = 1$ donc l'addition de NH_4Cl n'a pas d'effet sur cet équilibre

55/55

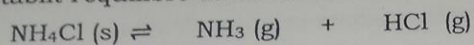
$\Delta_f S^\circ(\text{HCOOH, liq}) = -209,5$; $\Delta_f S^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = 3,1$;
- Capacités calorifiques molaires (en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) :
 $C_p(\text{CO}_2, \text{g}) = 37,1$; $C_p(\text{H}_2, \text{g}) = 28,8$.

Formule développée de HCOOH :



Exercice II

Dans un récipient de volume V, initialement vide, on introduit n_0 mole de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) sous forme solide pur. Lorsque ce sel est chauffé, il s'établit l'équilibre de dissociation suivant :



- 1- a- Calculer l'enthalpie standard de la réaction.
b- Calculer la variation d'entropie standard de la réaction.
c- En admettant que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendantes de la température, calculer la variation d'enthalpie libre standard à $T = 500\text{K}$.
d- Calculer la valeur de la constante d'équilibre K_p à 500K . En déduire la pression totale du système à l'équilibre.

2- Lorsque la dissociation de $\text{NH}_4\text{Cl (s)}$ est réalisée à une température T' , la pression totale à l'équilibre devient $P' = 0,3$ bar, en supposant que la variation d'enthalpie standard est indépendante de la température, calculer la température T' .

3- Le résultat obtenu est-il en accord avec la loi de déplacement d'équilibre en fonction de la température.

4- Quel sera l'effet sur l'équilibre de l'ajout de $\text{NH}_4\text{Cl (s)}$ à température constante ? (Justifier votre réponse).

Données

- Enthalpies standard de formation (kJ.mol^{-1})

$\Delta_f H^\circ(\text{NH}_4\text{Cl, s}) = -314,4$; $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3, \text{g}) = -46,1$; $\Delta_f H^\circ(\text{HCl, g}) = -92,3$

- Entropies absolues standard à 298K ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

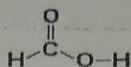
$S^\circ(\text{NH}_4\text{Cl, s}) = 94,6$; $S^\circ(\text{NH}_3, \text{g}) = 192,3$; $S^\circ(\text{HCl, g}) = 186,8$

- Constante des gaz parfait $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

51/55

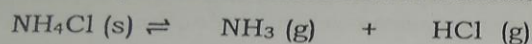
$\Delta_f S^\circ (\text{HCOOH, liq}) = -209,5$; $\Delta_f S^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) = 3,1$;
- Capacités calorifiques molaires (en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) :
 $C_p (\text{CO}_2, \text{g}) = 37,1$; $C_p (\text{H}_2, \text{g}) = 28,8$.

Formule développée de HCOOH :



Exercice II

Dans un récipient de volume V , initialement vide, on introduit n_0 mole de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) sous forme solide pur. Lorsque ce sel est chauffé, il s'établit l'équilibre de dissociation suivant :



- 1- a- Calculer l'enthalpie standard de la réaction.
b- Calculer la variation d'entropie standard de la réaction.
c- En admettant que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendantes de la température, calculer la variation d'enthalpie libre standard à $T = 500\text{K}$.
d- Calculer la valeur de la constante d'équilibre K_p à 500K . En déduire la pression totale du système à l'équilibre.
- 2- Lorsque la dissociation de $\text{NH}_4\text{Cl (s)}$ est réalisée à une température T' , la pression totale à l'équilibre devient $P' = 0,3$ bar, en supposant que la variation d'enthalpie standard est indépendante de la température, calculer la température T' .
- 3- Le résultat obtenu est-il en accord avec la loi de déplacement d'équilibre en fonction de la température.
- 4- Quel sera l'effet sur l'équilibre de l'ajout de $\text{NH}_4\text{Cl (s)}$ à température constante ? (Justifier votre réponse).

Données

- Enthalpies standard de formation (kJ.mol^{-1})
 $\Delta_f H^\circ (\text{NH}_4\text{Cl, s}) = -314,4$; $\Delta_f H^\circ (\text{NH}_3, \text{g}) = -46,1$; $\Delta_f H^\circ (\text{HCl, g}) = -92,3$
- Entropies absolues standard à 298K ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
 $S^\circ (\text{NH}_4\text{Cl, s}) = 94,6$; $S^\circ (\text{NH}_3, \text{g}) = 192,3$; $S^\circ (\text{HCl, g}) = 186,8$
- Constante des gaz parfait $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

51/55